

Semiconductor device and method for manufacturing same**Publication number:** CN1602551**Publication date:** 2005-03-30**Inventor:** MASARU WADA (JP); SHINICHIRO KONDO (JP);
RYOICHI YASUDA (JP)**Applicant:** SONY CORP (JP)**Classification:****- international:** *H01L51/05; H01L21/00; H01L21/336; H01L29/76;
H01L29/78; H01L29/786; H01L35/24; H01L51/00;
H01L51/30; H01L51/40; H01L21/00; H01L21/02;
H01L29/66; H01L35/12; H01L51/00; H01L51/05; (IPC1-
7): H01L29/78; H01L21/336; H01L51/00***- European:** H01L51/05B2B6; H01L51/00M6; H01L51/05B2B4;
Y01N4/00**Application number:** CN20038001738 20030702**Priority number(s):** JP20020193153 20020702; JP20030184860 20030627**Also published as:**EP1519418 (A1)
WO2004006337 (A1)
US2006024860 (A1)
US2005056828 (A1)
JP2004088090 (A)

more >>

Report a data error here

Abstract not available for CN1602551

Abstract of corresponding document: **EP1519418**

A semiconductor apparatus in which a conducting path formed from organic semiconductor molecules as a material has a novel structure and exhibits high mobility, and a manufacturing method for fabricating the same. Fine particles (8) comprised of a conductor, such as Au, or a semiconductor and organic semiconductor molecules (9), such as 4,4'-biphenyldithiol, are alternately bonded through a functional group at both terminals of the organic semiconductor molecules (9) to form a conducting path in a network form such that the conducting path in the fine particles (8) and the conducting path in the organic semiconductor molecules (9) are two-dimensionally or three-dimensionally linked together. This conducting path includes no intermolecular electron transfer, and the mobility is not restricted by the intermolecular electron transfer, and therefore the mobility of the conducting path along the main chain in the organic semiconductor molecules (in the direction of the axis of the molecule), for example, high intramolecular mobility due to delocalized pi electrons can be fully utilized.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

特開 2004-088090

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01L 29/78

H01L 21/336

H01L 51/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03801738.5

[43] 公开日 2005 年 3 月 30 日

[11] 公开号 CN 1602551A

[22] 申请日 2003.7.2 [21] 申请号 03801738.5

[30] 优先权

[32] 2002.7.2 [33] JP [31] 193153/2002

[32] 2003.6.27 [33] JP [31] 184860/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2003/008403 2003.7.2

[87] 国际公布 WO2004/006337 日 2004.1.15

[85] 进入国家阶段日期 2004.6.10

[71] 申请人 索尼株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 和田胜 近藤真一郎 安田亮一

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

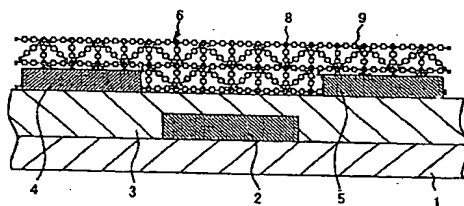
代理人 贾静环 宋莉

权利要求书 3 页 说明书 32 页 附图 20 页

[54] 发明名称 半导体装置及其制造方法

[57] 摘要

一种具有新颖结构的导电路径的半导体装置以及制造该半导体装置的方法，其中导电路径由有机半导体分子材料形成并显示出高的迁移率。由导体，如 Au，或半导体组成的微粒(8)和有机半导体分子(9)如 4, 4'-联苯二硫酚通过在该有机半导体分子(9)两端上的官能团交替键合，形成网状的导电路径，其中在微粒(8)内的导电路径和在有机半导体分子(9)内的导电路径二维或三维地键合在一起。这种导电路径不包括分子间的电子迁移，迁移率不受分子间的电子迁移限制，因此，可最大利用沿有机半导体分子主链内的导电路径的迁移率(在该分子的轴向上)，例如离域 π 电子所致的高的分子内的迁移率。



ISSN 1000-8427 4

1. 一种半导体装置，其包括：由包括导体或半导体的微粒和键合到所述微粒上的有机半导体分子形成的导电路径，其中所述导电路径的导电率
5 通过电场控制。
2. 权利要求1的半导体装置，其中所述有机半导体分子在末端上具有化学键合到所述微粒上的官能团。
3. 权利要求2的半导体装置，其中所述有机半导体分子和微粒通过在所述有机半导体分子两端的官能团交替键合，形成网状的导电路径。
- 10 4. 权利要求2的半导体装置，其中所述有机半导体分子和微粒通过官能团三维地键合在一起。
5. 权利要求1的半导体装置，其中半导体装置构造为绝缘栅极场效应晶体管，其中形成具有所述导电路径的沟道区，在所述沟道区的两侧上提供源极和漏极，在所述电极之间提供栅电极。
- 15 6. 权利要求1的半导体装置，其中所述微粒与有机半导体分子的键合产物形成单层或多层结构，该结构形成所述导电路径。
7. 权利要求1的半导体装置，其中所述微粒包括金、银、铂、铜或铝作为所述导体，或硫化镉、硒化镉或硅作为所述半导体。
8. 权利要求1的半导体装置，其中所述微粒是粒度为10nm或更低的
20 微粒。
9. 权利要求8的半导体装置，其中所述微粒是短径为10nm或更低并且在一维方向上具有各向异性的纳米棒。
10. 权利要求9的半导体装置，其中权利要求5所述的源极与漏极之间的距离小于所述纳米棒的长径。
- 25 11. 权利要求1的半导体装置，其中所述有机半导体分子具有共轭键且在分子的两端上具有巯羟基-SH、氨基-NH₂、异氰基-NC、硫代乙酰氧基-SCOCH₃或羧基-COOH的有机半导体分子。
12. 权利要求5的半导体装置，其中所述的场效应晶体管形成在含有有机材料的挠性基质上。
- 30 13. 权利要求12的半导体装置，其中在所述栅电极上的栅极绝缘膜包括有机材料。

14. 权利要求 5 的半导体装置, 其中所述源极和漏极包括与所述微粒相同的材料。

15. 权利要求 1 的半导体装置, 其中所述微粒层形成在对所述微粒具有良好粘合力的主层上。

5 16. 权利要求 15 的半导体装置, 其中所述主层包括硅烷醇衍生物。

17. 权利要求 16 的半导体装置, 其中所述主层用作在权利要求 5 的栅电极上的栅极绝缘膜。

10 18. 一种制造半导体装置的制造方法, 所述制造方法包括: 由包括导体或半导体的微粒和键合到所述微粒上的有机半导体分子形成导电路径, 和形成用于通过电场控制所述导电路径的控制部分。

19. 权利要求 18 的制造半导体装置的制造方法, 其中所述有机半导体分子通过在分子末端的官能团化学键合到所述微粒上。

15 20. 权利要求 19 的制造半导体装置的制造方法, 其中所述有机半导体分子和微粒通过在有机半导体分子两端上的所述官能团交替键合, 形成网状的导电路径。

21. 权利要求 19 的制造半导体装置的制造方法, 其中所述有机半导体分子和微粒通过所述官能团三维地键合在一起。

20 22. 权利要求 18 的制造半导体装置的制造方法, 其中形成具有所述导电路径的沟道区, 在所述沟道区的两侧上提供源极和漏极, 在所述电极之间提供栅电极, 从而生产绝缘栅极晶体管。

23. 权利要求 18 的制造半导体装置的制造方法, 其中所述导电路径形成在微粒与有机半导体分子的键合产物的单层或多层内。

25 24. 权利要求 23 的制造半导体装置的制造方法, 其中形成所述微粒的层和使所述有机半导体分子与该层接触的步骤进行至少一次, 以形成所述键合产物的单层或多层。

25. 权利要求 24 的制造半导体装置的制造方法, 其中所述微粒的层形成在对所述微粒具有良好粘合力的主层上。

26. 权利要求 25 的制造半导体装置的制造方法, 其中使用硅烷醇衍生物形成所述主层。

30 27. 权利要求 18 的制造半导体装置的制造方法, 其中使用含金、银、铂、铜或铝作为所述导体, 或硫化镉、硒化镉或硅作为所述半导体的微粒

作为所述微粒。

28. 权利要求 18 的制造半导体装置的制造方法, 其中使用粒度为 10nm 或更低的微粒作为所述微粒。

29. 权利要求 28 的制造半导体装置的制造方法, 其中使用短径为 10nm 或更低并且在一维方向上具有各向异性的纳米棒作为所述微粒。

30. 权利要求 29 的制造半导体装置的制造方法, 其中权利要求 22 所述的源极与漏极之间的距离小于所述纳米棒的长径。

31. 权利要求 18 的制造半导体装置的制造方法, 其中使用具有共轭键且在分子的两端上具有硫羟基-SH、氨基-NH₂、异氰基-NC、硫代乙酰氧基-SCOCH₃ 或羧基-COOH 的有机半导体分子作为所述有机半导体分子。

32. 权利要求 22 的制造半导体装置的制造方法, 其中所述场效应晶体管形成在包括有机材料的挠性基质上。

33. 权利要求 32 的制造半导体装置的制造方法, 其中在所述栅电极上的栅极绝缘膜使用有机材料。

34. 权利要求 22 的制造半导体装置的制造方法, 其中所述源极和漏极使用与所述微粒相同的材料。

半导体装置及其制造方法

5

发明领域

本发明涉及半导体装置和制造该半导体装置的方法，其中该半导体装置包括由导体或半导体组成的微粒和有机半导体分子形成的导电路径。

发明背景

10 在电子电路中，特别地在显示器等中使用的有源矩阵电路中，薄膜晶体管(此后简称为“TFT”)被广泛用作开关元件。

目前，大多数 TFT 是 Si 无机半导体晶体管，其在半导体层(沟道层)内使用无定形(α -Si)或多晶硅(Poly-Si)。在这些晶体管的制造中，在半导体层的形成中使用等离子化学汽相沉积(此后简称为“CVD”)等，因此工艺成本
15 高。另外，要求在高至约 350℃ 的温度下进行热处理，因此不仅增加工艺成本，而且使基质受到局限。

近年来，大力开发使用有机半导体材料的有机半导体晶体管，这是因为可通过低成本的工艺制造这种晶体管，并且有可能在耐热性低的挠性基质(flexible substrate)如塑料上沉积膜。

20 有机半导体材料能以较低的成本在较低温度下，例如通过旋涂或浸涂有利地制备 TFT。然而，它们仅仅可实现 10^{-3} - $1\text{cm}^2/\text{Vs}$ 的典型迁移率，其中迁移率是 TFT 性能的指数(C. D. Dimitrakopoulos 等, Adv. Mater. (2002), 14, 99)。与 α -Si 迁移率的数 cm^2/Vs 或多晶硅迁移率的约 $100\text{cm}^2/\text{Vs}$ 相比，这一数值小，达不到显示器用 TFT 所要求的 $1\text{-}3\text{cm}^2/\text{Vs}$ 的迁移率。因此，迁移
25 率的改进是开发有机半导体材料的重要任务。

通过分子内电荷迁移(charge transfer)和分子间电荷迁移，来确定有机半导体材料的迁移率。

30 可通过由离域电子形成的共轭体系实现分子内电荷迁移。由于分子间的键合保留，即范德华力所致分子轨道的重叠的导电，或经分子间阱能级的漂移电导(hopping conduction)，从而使分子间电荷迁移。

在此情况下，当分子内迁移率认为是 μ -intra，因分子间键合的迁移率认

为是 μ -inter, 分子间漂移电导的迁移率认为是 μ -hop 时, 满足关系: μ -intra \gg μ -inter $>$ μ -hop。在有机半导体材料中, 缓慢的分子间电荷迁移限制了总的迁移率, 进而降低了电荷迁移率。

为了改进有机半导体的迁移率, 已进行了各种研究。

- 5 例如, 在通过真空汽相沉积法形成包含有机半导体材料的并五苯薄膜过程中, 汽相沉积的沉积速度被显著地抑制, 并且基质温度被降低到室温, 以改进分子的取向, 进而实现 $0.6\text{cm}^2/\text{Vs}$ 的迁移率(例如, 参见 C. D. Dimitrakopoulos 等, IBM J. Res. & Dev.(2001), 45, 11)。

- 10 这改进了材料的结晶性能, 以便抑制分子间的漂移电导, 从而改进迁移率。迁移率得到改进, 但分子间的迁移同样限制了总的迁移率, 不能获得满意的高的迁移率。

- 作为积极利用分子内电荷迁移的有机半导体晶体管, Lucent Technologies 已提出自组装单层场效应晶体管(SAMFET)。在该方法中, 在源极与漏极之间形成由自组装单分子膜组成的半导体层, 以实现栅极长度
15 为 1.5nm 的 FET。

在该方法中, 由在连接源极和漏极方向上取向的单分子层形成沟道, 因此在沟道内的电荷迁移仅包括分子内迁移, 从而实现了 $290\text{cm}^2/\text{Vs}$ 的迁移率, 这比多晶硅的还大(例如, 参见 J. H. Schoen 等, Nature(201), 413, 713; Appl. Phys. Lett. (2002), 80, 847)。

- 20 然而, 在该沟道结构中, 栅极长度由单分子膜的厚度决定, 因此栅极长度非常小, 为数纳米, 所以降低了源-漏耐压, 从而引起不能获得高的驱动电压的问题。另外, 为了防止单分子膜破裂, 在单分子膜上形成电极的过程中, 需要冷却基质到 -172 到 -30°C 的温度, 并因此增加工艺成本, 所以该方法不实用。

- 25 此外, 国际商业机器公司(IBM)已提出使用有机/无机混合材料的沟道材料(例如, 参见未审查的日本专利申请公开 2000-260999)。在该方法中, 无机组分和有机组分形成层状结构, 并且在利用无机晶体固体的高载流子迁移率的同时, 利用有机组分促进无机材料自组装的作用, 使该材料能在低温条件下沉积在基质上以供处理。

- 30 期望获得 $1\text{-}100\text{cm}^2/\text{Vs}$ 的迁移率, 但获得所实现的迁移率仅为 $0.25\text{cm}^2/\text{Vs}$ 。尽管这是比通常由旋涂形成的有机半导体的迁移率高的迁移

率,但它相当于通过汽相沉积等形成的有机半导体的迁移率,但尚未获得比 α -Si要高的迁移率。

鉴于上述情况,作出了本发明,其目的是提供一种半导体装置和制造该半导体装置的方法,在半导体装置中由有机半导体分子形成的导电路径具有5 具有新型的结构并显示出高的迁移率。

发明内容

具体地,本发明旨在一种半导体装置和制造该半导体装置的方法,所述的半导体装置包括由导体或半导体组成的微粒和键合到该微粒上的有机10 半导体分子形成的导电路径,其中通过电场控制导电路径的导电率。

在本发明中,通过有机半导体分子键合微粒,形成导电路径,因此可形成网状结构的导电路径,其中在微粒内的导电路径和在有机半导体分子内沿分子骨架的导电路径被连接在一起。

因此,获得这样的结构使得在该导电路径内,仅在沿有机半导体分子主链的分子轴向发生电荷迁移。导电路径不包括分子间的电子迁移,因此15 迁移率不受分子间电子迁移的限制,而分子间电子迁移是常规有机半导体的迁移率低的原因。

因此,可充分利用在有机半导体分子内沿轴向的电荷迁移。例如,当具有沿主链形成的共轭体系的分子用作有机半导体分子时,可利用因离域 π 20 电子所致的高迁移率。

此外,可在常压下,通过在200℃或更低温度下的低温工艺,逐层形成构成导电路径的沟道区。因此,可容易地形成具有所需厚度的沟道层,并且可以较低的成本在挠性基质,如塑料基质上制造半导体装置。

25

附图简述

图1A-1C是显示本发明实施方案1的MOS场效应晶体管结构的一个实例的视图,它包括截面示意图(图1A)、主要部分的放大图(图1B)和显示电荷迁移的示意图(图1C)。

图2A-2C是显示在同一实施方案中,MOS场效应晶体管另一结构的截面示意图。30

图3A-3E是显示制造本发明的实施方案2的MOS场效应晶体管的步骤

的截面示意图。

图 4A-4D 是显示制造同一实施方案的 MOS 场效应晶体管的步骤的截面示意图。

5 图 5 是显示本发明的实施方案 4 的 MOS 场效应晶体管结构的部分放大的截面示意图。

图 6 是在同一实施方案中, 使用十二烷硫醇作为金纳米颗粒的保护膜得到的金纳米颗粒的透射电子显微照片。

10 图 7 是在同一实施方案中, 使用在末端具有氨基的有机分子作为金纳米颗粒的保护膜得到的金纳米颗粒(由 Harima Chemicals, Inc.制造并销售)的透射电子显微照片。

图 8 显示在同一实施方案中, 根据 X-射线小角散射方法测量并分析得到的金纳米颗粒的粒度分布。

15 图 9 是在同一实施方案中, SiO_2/Si 基质的扫描电子显微照片, 其中在所述基质上形成有在末端具有氨基的有机半导体分子和金纳米颗粒(由 Harima Chemicals, Inc.制造并销售)的键合产物。

图 10 是在同一实施方案中, 按序沉积在 MoS_2 基质上的十二烷硫醇作为有机半导体分子和金纳米颗粒的透射电子显微照片。

图 11 是在同一实施方案中, 长径比为 6:1(短径为 10.6nm, 长径为 62.6nm)金纳米棒的透射电子显微照片。

20 图 12A-12B 是在同一实施方案中, 用作微粒的纳米棒的示意图。

图 13 是在同一实施方案中, 用作微粒的纳米棒的示意图。

图 14A-14B 是显示本发明的实施方案 5 的 MOS 场效应晶体管以及与之相比较的晶体管的部分放大的截面示意图。

25 图 15 是在本发明的实施方案 6 中, SiO_2/Si 基质的透射电子显微照片, 其中在所述基质上施加金微粒, 接着用甲苯洗涤。

图 16 是在同一实施方案中, SiO_2/Si 基质的透射电子显微照片, 其中在所述基质上施加金微粒, 以及进一步用 AEAPTMS 进行表面处理, 接着用甲苯洗涤。

30 图 17A-17C 是显示在本发明的实施例中, 在制造 MOS 场效应晶体管的步骤中的一个实例的部分放大的截面示意图。

图 18 是显示在实施例中, 在制造 MOS 场效应晶体管的步骤中的一个

实例的部分放大的截面示意图。

图 19 是根据实施例中的场效应晶体管,通过测量源-漏电流(I_{sd})对源-漏电压(V_{sd})而获得的电流-电压特征曲线。

图 20 是显示在实施例中,在制造 MOS 场效应晶体管的步骤中的另一个实例的部分放大的截面示意图。

实施本发明的最佳模式

在本发明中,有机半导体分子优选在末端具有化学键合到微粒上的官能团,并且有机半导体分子与微粒通过官能团在有机半导体分子的两端并且交替键合,形成网状的导电路径,使得在微粒内的导电路径和在有机半导体分子内的导电路径二维或三维地连接在一起。

因此,获得一种结构,使得在该导电路径内,仅在沿有机半导体分子主链的分子轴向发生电荷迁移,并且可充分利用在分子轴向的迁移率,例如由于离域 π 电子导致的高迁移率。

因此,可提供一种有机半导体晶体管,与单分子层晶体管的迁移率相比,它可实现非常高的迁移率。

在本发明中,优选形成具有导电路径的沟道区,在沟道区的两侧提供源极和漏极,并且在电极之间提供栅电极,以构成绝缘栅电极(例如金属氧化物半导体: MOS)场效应晶体管。当使用吸收可见光区周围的光的染料作为具有共轭体系的有机半导体分子时,这种结构可用作光学传感器等。

在此情况下,优选在由有机材料组成的挠性基质上形成场效应晶体管,并且在栅电极上的栅极绝缘膜由有机材料组成。

另外,源极和漏极优选由与微粒相同的材料组成。

在本发明中,优选由微粒和有机半导体分子的键合产物的单层或多层形成导电路径。

具体地,在此情况下,进行形成微粒层,然后使有机半导体分子与该层接触的步骤,形成键合产物的单层,或者可反复该步骤两次或多次以形成多层。

在此情况下,优选在对微粒具有良好粘合力主层(primary layer)上形成微粒的第一层。

主层优选由硅烷醇衍生物,具体地硅烷偶联剂组成;在此情况下,主

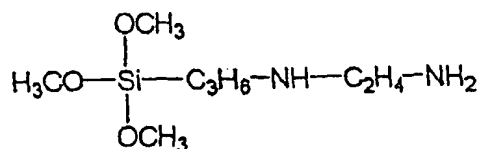
层可用作栅电极上的栅极绝缘膜。

因此，栅极绝缘膜，例如氧化物膜的形成不要求消耗成本和时间
的工艺。因此，简化了整个晶体管的结构，从而减少了制造工艺的步骤。另外，
可降低整个晶体管的厚度，而且可通过使用溶液的生产方法形成由主层组
5 成的栅极绝缘膜，这使得可能降低装置成本和生产所需的时间。

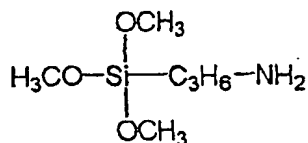
至于通过硅烷偶联剂，将具有栅电极的基质化学键合到微粒上，重要的是硅烷偶联剂在一个末端上具有可与微粒反应的官能团，如氨基或硫羰基团，以及在另一末端上具有可与基质上的羟基反应的烷氧基等。

硅烷偶联剂的具体实例包括 N-2(氨基乙基)-γ-氨基丙基甲基二甲氧基
10 硅烷、N-2(氨基乙基)-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷(AEAPTMS, 以下的结构式
(1))、N-2(氨基乙基)-γ-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷
(APTMS, 以下的结构式(2))、3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷(APMDES, 以下的
结构式(3))、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、
15 3-巯丙基三甲氧基硅烷(MPTMS, 以下的结构式(4))、3-巯丙基甲基二甲氧基
硅烷(MPMDMS, 以下的结构式(5))、巯甲基二甲基乙氧基硅烷(MMDMES,
以下的结构式(6))、巯甲基甲基二乙氧基硅烷(MMMDES, 以下的结构式(7))、
3-氟丙基二甲基甲氧基硅烷(CPDMMS, 以下的结构式(8))、3-氟丙基三乙氧
基硅烷(CPTES, 以下的结构式(9))、2-吡啶基乙基三甲氧基硅烷(PETMS, 以下的
20 结构式(10))和 2-(二苯膦基)乙基三乙氧基硅烷(DPPETES, 以下的结构式
(11))。除了以上公知的硅烷偶联剂之外，可根据用途，通过改变分子内的
烷基链长来合成新材料。

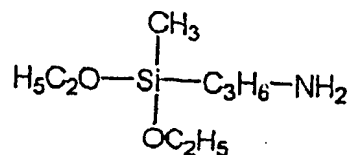
结构式(1): AEAPTMS



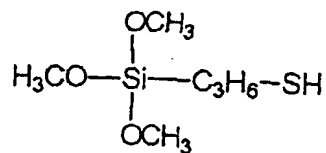
结构式(2): APTMS



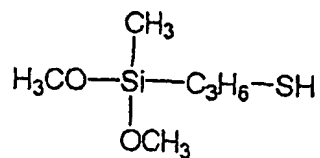
结构式(3): APMDES



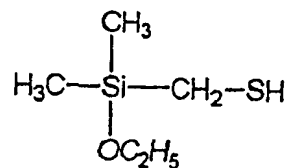
结构式(4): MPTMS



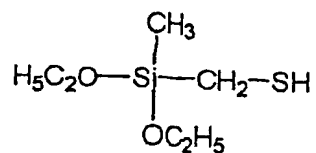
5 结构式(5): MPMDMS



结构式(6): MMDMES

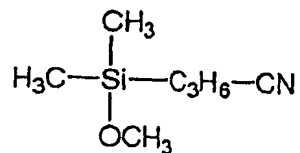


结构式(7): MMMDES

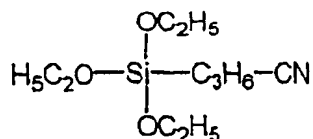


10

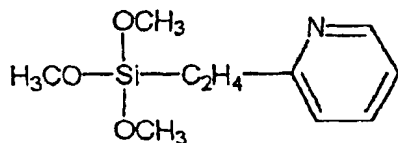
结构式(8): CPDMMS



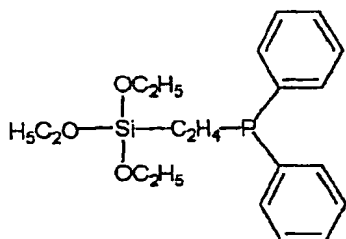
结构式(9): CPTES



结构式(10): PETMS



结构式(11): DPPETES



5

以上列举的一般硅烷偶联剂并非可在本发明的应用中使用的全部硅烷偶联剂。硅烷偶联剂可以是能化学键合到具有栅电极的基质和微粒这二者上,以及可使用在两端均具有巯基的二硫醇物质。作为实例,可提及癸烷二硫醇($\text{HS}-\text{C}_{10}\text{H}_{20}-\text{SH}$)。

- 10 硅烷偶联剂的基本结构主要是可定义主链的准一维结构,但并不限于此,也可使用二维或三维结构,条件是待单独键合到基质和微粒上的组成部分肯定键合到它们上。在此情况下,通过由微粒组成的网状结构而形成的晶体管性能不应当遭受劣化或损坏。

- 此外,当使用主层作为栅极绝缘膜时,硅烷偶联剂的导电性必需要差。
15 因此,可毫无问题地使用具有烷基链作为主链的硅烷偶联剂,但具有共轭链的硅烷偶联剂被认为是导电的,其难以在本发明的应用中使用。

此外,可使用核酸(DNA)等替代硅烷偶联剂。

在本发明中,优选微粒是由金、银、铂、铜或铝作为导体,或硫化镉、硒化镉或硅作为半导体组成的微粒。粒度优选 10nm 或更小。

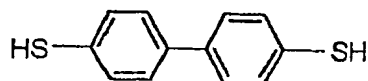
- 20 作为微粒形状的实例,可提及球形,但在本发明中,形状并不限于此。除了球形之外,其实例包括三角形、立方体、长方体和锥形。

微粒可以是短径为 1nm 或更小和在一维方向上具有各向异性形状的纳米棒(或纳米纤维)(参见, Ser-Sing Chang, Chao-Wen Shih, Cheng-Dah Chen, Wei-Cheng Lai 和 C. R. Chris Wang, "The Shape Transistion of Gold Nanorods" Langmuir (1999), 15, 701-709)或纳米管。在此情况下, 优选源极和漏极之间的距离小于纳米棒的长径。

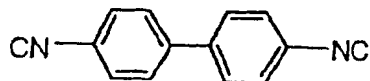
当纳米棒或纳米管用作微粒时, 即使尺寸(长径或短径)不恒定, 与球形纳米颗粒相比它们也可以以平行的顺序排列。

10 优选有机半导体分子是具有共轭键且在分子的两端具有巯基(-SH)、氨基(-NH₂)、异氰基(-NC)、硫代乙酰氧基(-SCOCH₃)或羧基(-COOH)的有机半导体分子。实例包括以下结构式(12)的 4,4'-联苯二硫酚(BPDT)、以下结构式(13)的 4,4'-二异氰基联苯、以下结构式(14)的 4,4'-二异氰基对三联苯、以下结构式(15)的 2,5-双(5'-硫代乙酰氧基-2'-噻吩基)噻吩、以下结构式(16)的 4,4'-二异氰基苯、牛血清白蛋白、辣根过氧化物酶和抗体-抗原。优选这些独立地是 π 共轭体系分子且具有能化学键合到微粒上的至少两部分的官能团。

15 结构式(12): 4,4'-联苯二硫酚



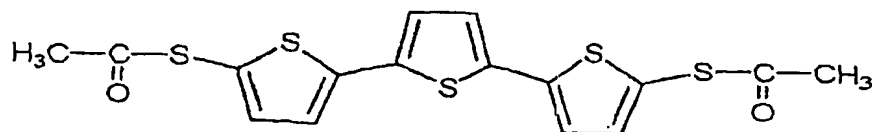
结构式(13): 4,4'-二异氰基联苯



20 结构式(14): 4,4'-二异氰基对三联苯



结构式(15): 2,5-双(5'-硫代乙酰氧基-2'-噻吩基)噻吩

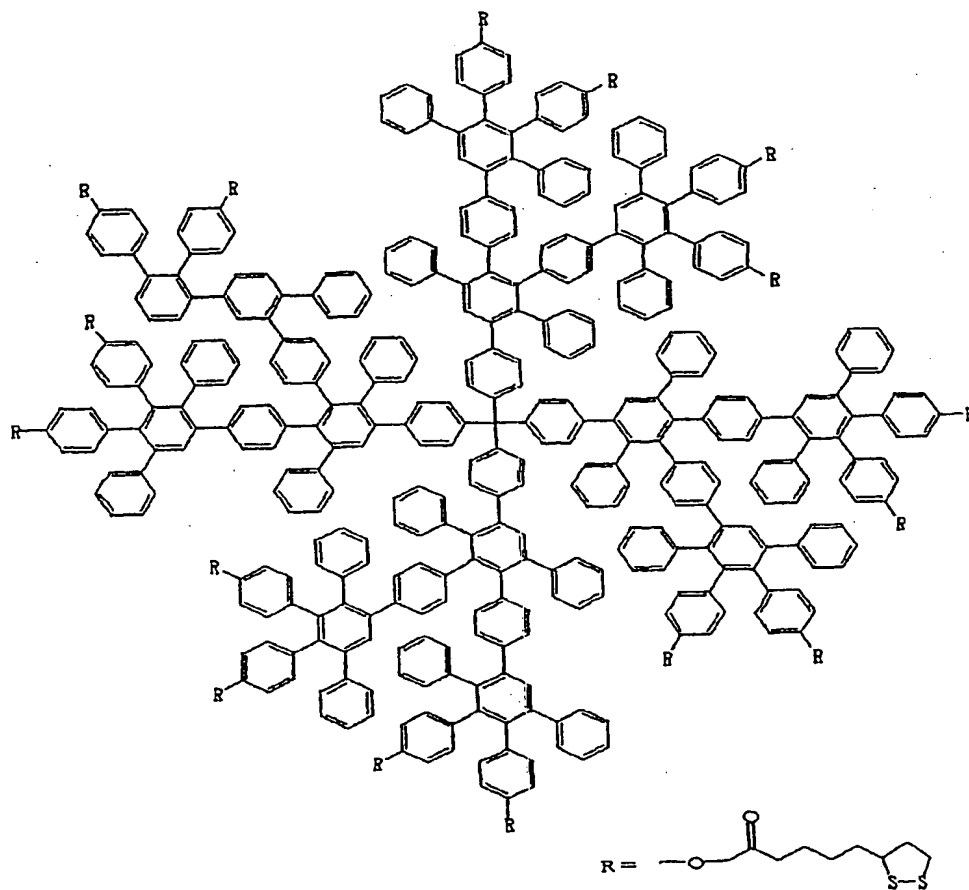


结构式(16): 4,4'-二异氰基苯



此外，以下结构式(17)表示的枝状体(dendrimer)可用作有机半导体分子。

结构式(17): 枝状体



5

以下将参考附图，详细地描述本发明的优选实施方案。

实施方案 1: MOS 场效应晶体管

图 1A-1C 是显示实施方案 1 的 MOS 场效应晶体管实例的视图，它包括截面示意图(图 1A)、主要部分的放大图(图 1B)和显示电荷迁移的示意图(图 1C)。

图 1A 显示了经常用作 TFT 的 MOS 场效应晶体管器件的结构的一种形

式,通过已知的技术,首先在基质上形成栅电极2、栅极绝缘膜3、源极4和漏极5,然后在其上形成由微粒8和有机半导体分子9的键合产物组成的沟道层6。以下将要描述的分子焊接层(主层)既没有示出,也没有描述。

5 作为基质1,例如使用聚酰亚胺、聚碳酸酯或聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的塑料基质,或玻璃、石英或硅基质。当使用塑料基质时,可产生具有挠性的半导体装置,如具有弧形的显示器。

当在基质1上形成的晶体管被施加到显示器器件上时,其可以与基质1一起用作具有许多集成晶体管等的整块集成电路;或者可分离单个晶体管并将其用作独立的部件。

10 作为栅电极2的材料,可使用例如导电物质,如导电聚合物、金(Au)、铂(Pt)、铝(Al)、镍(Ni)、钛(Ti)或多晶硅,或这些的结合。

作为栅极绝缘膜3的材料,可使用例如聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、旋涂玻璃(SOG)、氧化硅(SiO_2)、氮化硅(Si_3N_4)、金属氧化物的高介电常数绝缘膜或这些的结合。

15 作为源极4和漏极5的材料,可使用例如导电物质,如金(Au)、钯(pd)、铂(Pt)、铬(Cr)、镍(Ni),或导电聚合物,或这些的结合。

在本发明的实施方案中,在制造步骤中的处理温度可降低到200℃或更低,因此所有上述材料可由有机化合物组成。

20 沟道层6是由键合产物形成的,在键合产物中将微粒8和有机半导体分子9一起键合成网状结构,并且栅电极2的栅压控制载流子的迁移。

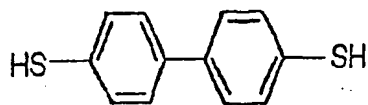
微粒8是粒度为10nm或更小的微粒,作为微粒的材料,可使用例如导体,如金(Au)、银(Ag)或铂(Pt),或半导体如硫化镉(CdS)、硒化镉(CdSe)或硅(Si)。

25 作为有机半导体分子9,可使用在分子骨架中具有共轭键且在分子的末端上具有可化学键合到微粒8上的官能团如硫羟基(-SH)、氨基(- NH_2)、异氰基(-NC)、硫代乙酰氧基(- SCOCH_3)或羧基(-COOH)的有机半导体分子。硫羟基、氨基、异氰基和硫代乙酰氧基是可键合到Au等导体微粒上的官能团,羧基是可键合到半导体微粒上的官能团。

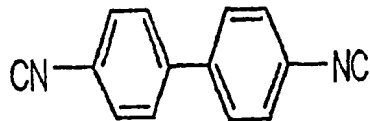
30 有机半导体分子9的具体实例包括以下结构式(12)的4,4'-联苯二硫酚、以下结构式(13)的4,4'-二异氰基联苯、以下结构式(14)的4,4'-二异氰基对三联苯、以下结构式(15)的2,5-双(5'-硫代乙酰氧基-2'-噻吩基)噻吩、以下结构

式(16)的 4,4'-二异氰基苯、牛血清白蛋白、辣根过氧化物酶和抗体-抗原。

结构式(12): 4,4'-联苯二硫酚

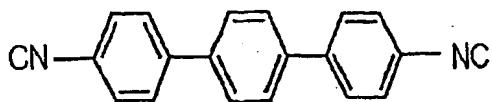


结构式(13): 4,4'-二异氰基联苯

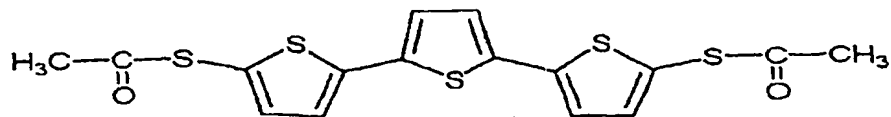


5

结构式(14): 4,4'-二异氰基对三联苯

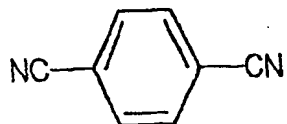


结构式(15): 2,5-双(5'-硫代乙酰氧基-2'-噻吩基)噻吩



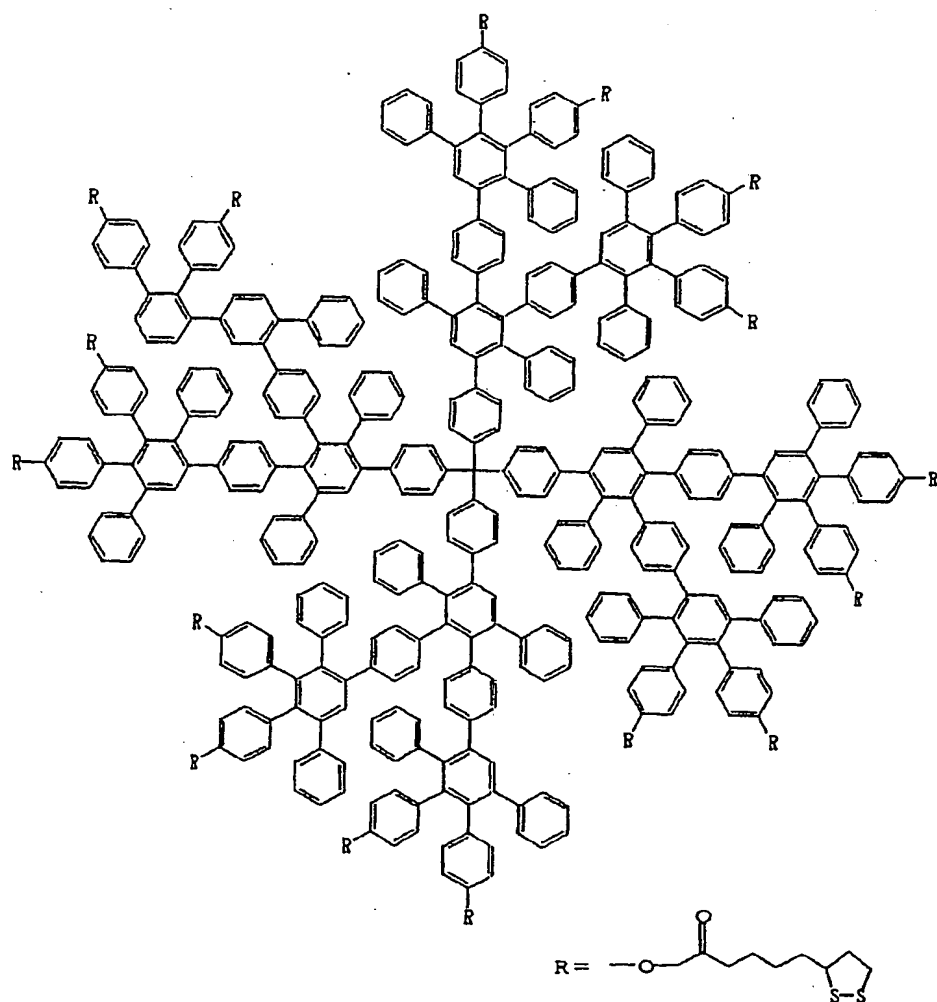
10

结构式(16): 4,4'-二异氰基苯



此外,可使用以下结构式(17)表示的枝状体作为有机半导体分子 9。

结构式(17): 枝状体



在沟道层 6 中, 有机半导体分子 9 二维或三维地键合微粒 8, 形成网状的导电路径, 从而使得在微粒 8 内的导电路径和在有机半导体分子 9 内沿分子骨架的导电路径连接在一起。

如图 1B 的放大视图所示, 导电路径不含分子间的电子迁移, 其中分子间的电子迁移是常规的有机半导体迁移率低的原因; 此外, 在沿分子骨架形成的共轭体系中发生分子内的电子迁移, 因此可预期高迁移率。

如图 1C 所示, 沟道层 6 内的电子导电通过网状的导电路径 10, 并且沟道层 6 的导电率通过施加到栅电极 2 上的电压控制。

在于其中形成有沟道层 6 的基质 1 区域的表面上, 形成作为主层的分子焊接层(未示出), 其中分子焊接层充当粘合剂, 固定仅仅一层微粒 8 的层。作为充当焊剂的分子, 可使用的分子是硅烷化合物且具有能化学键合到在

其上形成有栅电极的基质和微粒二者上的官能团。

例如,当微粒8和源极4以及漏极5由金组成时,使用对金具有亲合力的(3-氨基丙基)三甲氧基硅烷(APTMS)或具有氨基或巯基的巯基硅烷。

在形成沟道层6的步骤中,形成一层微粒8的层,然后使有机半导体分子9与微粒8接触,形成微粒8和有机半导体分子9的键合产物,从而形成一层键合产物的层。因此,逐层形成沟道层6,进而重复该步骤所需的时间,以形成具有所需厚度的沟道层6。

沟道层6可由单层组成,但通常由2层或更多层,优选约10层组成。一层的厚度与微粒8的尺寸(数纳米)没有太大的区别。当微粒8是由粒度为10nm的金组成的微粒和堆叠10层时,沟道层6的厚度为约100nm。因此,优选各源极4和漏极5的厚度为100nm或更高。

独立地逐层形成沟道层6。因此,可改变每键合产物层或每多层键合产物层中组成微粒8的材料或微粒8的粒度,或有机半导体分子9,以控制沟道层的性能。

在MOS场效应晶体管中,除了图1A之外,可考虑各种结构,可使用任何类型的结构。首先形成沟道层6,然后通过汽相沉积等在其上形成源极4和漏极5;在此情况下的结构例如具有图2A的顶栅型或图2B的底栅型结构。或者,结构可以是图2C的双栅极型结构;在此情况下,可更有效地控制沟道层6的导电率。

实施方案2: MOS晶体管的制造

以下将参考图3A-3E和图4A-4D,描述制造图1A所示实施方案的MOS场效应晶体管的步骤。此处,使用金作为电极2、4、5和微粒8的材料;使用4,4'-联苯二硫酚作为源极半导体分子9;使用(硅)(3-氨基丙基)三甲氧基硅烷(APTMS)作为焊接分子层7(硅烷偶联剂)。

首先,使用已知方法,在基质1上形成栅电极2、栅极绝缘膜3、源极4和漏极5。

步骤1

使用例如聚酰亚胺、聚碳酸酯等塑料基质,或玻璃、石英或硅基质作为基质1。

在非所需部分具有掩膜的基质1上沉积金(Au),形成栅电极2。作为栅

电极 2 的材料,除了金(Au)之外,可使用例如导电物质,如导电聚合物、铂(Pt)、铝(Al)、镍(Ni)或钛(Ti)或这些的结合,通过浮脱(lift-off)方法、阴影掩膜方法、筛网印刷方法或喷墨打印方法等形成电极。

步骤 2

- 5 随后,通过旋涂法、溅射法、浸涂法、流延法(casting process)等形成栅极绝缘膜 3。可使用例如聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、旋涂玻璃(SOG)、氧化硅(SiO_2)、氮化硅(Si_3N_4)、金属氧化物的高介电常数绝缘膜或这些的结合作为栅极绝缘膜 3 的材料。

步骤 3

- 10 在非所需部分具有掩膜的栅极绝缘膜 3 上沉积金(Au),形成源极 4 和漏极 5。作为源极 4 和漏极 5 的材料,除了金(Au)之外,可使用例如导电物质,如钯(Pd)、铂(Pt)、铬(Cr)、镍(Ni)或导电聚合物,或这些的结合,通过浮脱方法、阴影掩膜方法、筛网印刷方法或喷墨打印方法等形成电极。

- 接下来,形成由微粒 8 和有机半导体分子 9 组成的沟道层 6,其中微粒 15 8 和半导体分子 9 一起键合形成三维网状结构。

步骤 4

- 首先,将在其中形成有沟道层 6 的区域的表面浸渍在体积浓度为数个百分比的(3-氨基丙基)三甲氧基硅烷(APTMS)的甲苯或己烷的溶液内,然后用甲苯或己烷洗涤,以便用它替代该溶液,蒸发溶剂,形成作为主层的 20 分子焊接层 7,用于固定仅仅一层金的微粒的层。除了 APTMS,还可使用例如巯基硅烷。

步骤 5

- 接下来,将在其上形成有分子焊接层 7 的基质 1 浸渍在金微粒 8 在溶剂如甲苯或氯仿中的分散液(浓度为数 mM)内经数分钟到数小时,然后蒸发 25 溶剂,以便将金的微粒固定在分子焊接层 7 的表面上,从而在分子焊接层 7 上形成由金微粒 8 组成的金微粒层 8a。

分子焊接层 7 具有可化学键合到金微粒 8 上的官能团,如氨基,并且仅有一层金微粒层 8a 被固定在分子焊接层 7 上,该金微粒层 8a 可被键合至该官能团上。洗涤掉没有固定在分子焊接层 7 上的过量金微粒 8。

- 30 步骤 6

随后,将基质 1 浸渍在摩尔浓度为数 mM 或更低的作为有机半导体分

子 9 的 4,4'-联苯二硫酚的甲苯溶液中, 然后用甲苯洗涤, 以使用它替代该溶液, 接着蒸发溶剂。在该情况下, 4,4'-联苯二硫酚通过在分子末端上的硫羟基的反应而键合到金微粒 8 的表面上。许多 4,4'-联苯二硫酚分子键合到一个金微粒 8 的表面上, 结果是它们包裹金微粒 8。它们中的部分也通过
5 在分子另一端上的硫羟基键合到其它金微粒 8 上, 从而形成作为第一层的键合产物层 6a, 在该层内金微粒 8 通过 4,4'-联苯二硫酚分子一起键合形成二维网状结构。

4,4'-联苯二硫酚中许多未反应的硫羟基保留在键合产物层 6a 的表面上, 因此键合产物层 6a 的表面相对于金微粒 8 具有大的键合力。

10 步骤 7

接下来, 以与步骤 5 相同的方式, 将基质 1 浸渍在金微粒 8 在溶剂如甲苯或氯仿的分散液中经数分钟到数小时, 然后蒸发溶剂, 以便将金微粒 8 键合并固定在作为第一层的键合产物层 6a 的表面上, 从而形成作为第二层的金微粒层 8b。

15 此处, 将第二层内的金微粒 8 通过 4,4'-联苯二硫酚键合到第一层内的金微粒 8 上; 而且, 类似地键合到第二层内的金微粒 8 上的第一层内的金微粒 8 通过第二层内的金微粒 8 间接地键合在一起, 从而形成三维键合。

步骤 8

随后, 以与步骤 6 相同的方式, 将基质 1 浸渍在摩尔浓度为数 mM 或
20 更低的 4,4'-联苯二硫酚的甲苯溶液中, 然后用甲苯洗涤, 以使用它替代该溶液, 然后蒸发溶剂。同步骤 6 一样, 许多 4,4'-联苯二硫酚被键合, 结果是它们包裹金微粒 8, 从而形成作为第二层的键合产物层 6b, 在该层内, 通过 4,4'-联苯二硫酚分子将金微粒 8 键合在一起。

步骤 9

25 然后, 通过重复步骤 7 和步骤 8, 可逐层形成沟道层, 在该沟道层内形成了三维网状的导电路径。通过合适地选择重复步骤的频率, 可形成具有所需厚度的沟道层 6(参见, M. D. Musick 等, Chem. Mater.(1997), 9, 1499; Chem. Mater. (2000), 12, 2869)。

在图 3A-3E 和图 4A-4D 中, 各键合产物层由相同材料形成, 但可改变
30 每键合产物层或每多层键合产物层中组成微粒 8 的材料或微粒 8 的粒度, 或有机半导体分子 9, 来控制沟道层的性能。同样在源极 4 和漏极 5 上形成

沟道层 6, 但可仅在电极之间的凹入部分形成沟道层 6。

或者, 可预先独立地仅仅形成沟道层, 并在基质 1 或栅极绝缘膜 3 上沉积该沟道层, 以制备图 2A 或 2B 结构的场效应晶体管。

5 实施方案 3

在以上的实施方案 1 和 2 中, 由于金的纳米颗粒等被用作微粒, 如何有序地在基质上沉积微粒和如何用具有预定长度的有机半导体分子桥联微粒之间的间隙是重要的。

10 纳米尺寸的颗粒由数百到数千个金属原子簇组成, 并且准确地说具有多面体形状, 但认为它们接近球形。纳米颗粒的粒度分布宽度可随原料而变化。小的分布宽度是指粒度均匀, 并且当使用具有小粒度分布宽度的颗粒形成二维网状结构时, 所得网状结构象最佳地紧密堆积的结构一样有序。相反, 当使用具有不一致粒度的颗粒时, 难以形成有序的二维网状结构。

以下描述金纳米颗粒的粒度分布对颗粒键合到基质上的影响。

15 如作为本发明半导体装置的有机半导体晶体管图 5 的示意图所示, 在于其中暴露栅极绝缘膜 3 的大尺寸的源极 4 和漏极 5 之间的空间内, 纳米颗粒(例如金微粒 8)有序地键合在一起, 并且有机半导体分子 9 键合到纳米颗粒上。此处, 用由线性绝缘有机分子组成的保护膜涂布纳米颗粒的表面, 因此纳米颗粒不会聚集。

20 绝缘有机分子被键合到相应于核部分的金属簇(纳米颗粒)上, 并且它们的键合力显著地影响所合成的纳米颗粒的最终粒度分布。

25 绝缘有机分子在一个末端上具有可与纳米颗粒化学反应(键合)的官能团。官能团的实例包括巯基(-SH), 在末端具有巯基的分子的实例包括十二烷基硫醇($C_{12}H_{25}SH$)。认为巯基被键合到金的纳米颗粒等上, 然后消除氢原子, 形成 $C_{12}H_{25}S-Au$ 。

图 6 是在使用十二烷基硫醇作为保护膜而实际合成的金纳米颗粒的透射电子显微照片。根据图 6, 显而易见的是: 金纳米颗粒的粒度非常均匀。(相对于使用具有巯基的绝缘有机分子作为保护膜制备的金纳米颗粒, 参见 Mathias Brust 等的文章, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 801(1994))。

30 此外, 可与纳米颗粒化学反应(键合)的官能团的实例包括氨基。图 7 是使用具有氨基作为末端官能团的绝缘有机分子作为保护膜而实际合成的金

纳米颗粒的透射电子显微照片。根据图 7, 显而易见的是: 金纳米颗粒的粒度大于图 6 中硫羟基的情况。(相对于使用具有氨基的绝缘有机分子作为保护膜制备的金纳米颗粒, 参见 Daniel V. Leff 等的文章, Langmuir 12,4723(1996))。

- 5 通常已知“硫羟基-金”的键合比“氨基-金”的键合强。当使用具有氨基的绝缘有机分子作为保护膜所合成的金纳米颗粒时, 认为在绝缘有机分子完全包裹纳米颗粒(金原子)之前, 由于通常较弱的“氨基-金”的键合导致有机分子和其它纳米颗粒(金原子)有可能经历聚集, 因而可能形成具有较大粒度的颗粒。另外, 即使在具有氨基的纳米颗粒被保护膜包裹之后, 也看到一些
- 10 纳米颗粒彼此连接。

- 图 8 示出了通过 X-射线小角散射(透射型), 使用具有硫羟基或氨基的绝缘有机分子实际合成的金纳米颗粒的粒度分布的测量与分析结果。根据图 8, 显而易见的是: 用硫羟基保护的金纳米颗粒的粒度小于用氨基保护的金纳米颗粒的粒度, 并且粒度分布较窄。这一结果清楚地反映了图 6 和 7
- 15 中观察到的结果。

接下来, 相对于在基质上沉积的以上所述的纳米颗粒, 将描述具有均匀粒度的纳米颗粒与具有不一致粒度的纳米颗粒之间的差别。

- 图 9 是金纳米颗粒的扫描电子显微照片, 其中在所述金纳米颗粒的表面上具有由带氨基的绝缘有机分子组成的保护膜, 以及所述金纳米颗粒以
- 20 单层形式沉积在基质上。在其中颗粒被堆积的部分中, 颗粒并非有序排列; 相反, 具有不一致尺寸的颗粒不规则地被放置和排列在一起, 尽管其原因在于尚未优化金纳米颗粒的沉积方法。

- 图 10 是金纳米颗粒的透射电子显微照片, 其中在所述金纳米颗粒的表面上具有由带硫羟基的绝缘有机分子组成的保护膜, 以及所述金纳米颗粒
- 25 具有非常均匀的粒度。(这种透射电子显微照片来自美国 Purdue 大学的 Andres 教授等的研究。参见, R. P. Andres 等的文章 J. Vac. Sci. Technol. A14, 1178(1996)中的图 1)。从图 10 中可知, 金纳米颗粒非常有序沉积和最佳紧密堆积, 除了数种缺陷。

- 根据上述内容, 具有不一致粒度的纳米颗粒似乎难以二维地有序排列。
- 30 因此, 在本发明的实施方案中, 使用具有大于一维形状的金纳米棒(或纳米管)等作为微粒, 而不是具有准零维形状的纳米颗粒。在此情况下,

即使粒度(长径或短径)不一致,但与球形纳米颗粒相比,它们可以以平行有序的方式排列。另外,即使当纳米棒之间的短径不一致,但当注意一根纳米棒时,纳米棒有可能平行排列。

当纳米棒被用作微粒时,有机半导体分子桥联纳米棒之间的间隙,形成晶体管。使用一种有机半导体分子意味着在纳米棒(或纳米颗粒)之间要求预定的长度,显然这表明有序排列的棒(颗粒)非常重要。

已经常规地进行了纳米棒的合成,已经合成了短径短至约 10nm 的纳米棒和长径为数十纳米到亚微米尺寸,例如大于 500nm 的纳米棒。此外,可合成长径比达 20 的完全一维的棒(参见 Ser-Sing Chang 等的文章, Langmuir 15,701(1999); Hiroshi Yao 等, Chemistry Letters, 458(2002))。

在纳米棒中,溴化铵分子,典型地鲸蜡基三甲基溴化铵分子用作纳米棒的保护膜。可在水溶性电解质中用电化学方法制备这些。因此,在此处被称为保护膜的通常是“表面活性剂”。鲸蜡基三甲基溴化铵是一种“阳离子表面活性剂”,溴离子粘接在金等的纳米棒上。换句话说,在表面活性剂的胶束中形成金等的纳米棒。

还没有金等的纳米棒键合到基质上的实例,但已经报道了为了观察粒度,许多棒以简单的方法有序地排列,在所述方法中,将金纳米棒的溶液滴落到通过透射电子显微镜检测用的格栅上,并蒸发溶剂。图 11 是透射电子显微照片(参见 Ser-Sing Chang 等的 Langmuir 15,701(1999))。图 11 中的金纳米棒的长径比为 6:1,短径为 10.6nm,长径为 62.6nm。

这表明,在有机半导体晶体管的制造中,该纳米棒可替代纳米颗粒用作微粒。预期与纳米颗粒的键合相比,对纳米棒键合到基质上的方法的最优化容易。

在此情况下,在晶体管结构内源极和漏极之间的距离优选小于纳米棒的长径。

在此情况下,将具有平行电极(源极和漏极)的基质浸渍在纳米棒的溶液中,使纳米棒键合到基质上,其中形成所述基质,以便电极之间的距离小于纳米棒的长径。仅仅当纳米棒与电极平行时,可将长径小于电极之间距离的纳米棒放置在平行电极之间的栅极绝缘膜上。

图 12A 是在晶体管结构中源极 4、漏极 5 和纳米棒 14 的示意图,其中形成所述晶体管结构,以便源极 4 和漏极 5 之间的距离小于纳米棒 14 的长

径, 纳米棒 14 与电极 4、5 呈大的角度。在此情况下, 当在一些外部作用(例如考虑到摇动在其中浸渍有基质的纳米棒溶液的容器)存在时, 纳米棒 14 与电极之间的角度变化和纳米棒 14 位于电极 4、5 之间, 如图 12B 所示。

另一方面, 可通过从纳米棒溶液中取出基质, 然后用溶剂等洗涤基质, 可
5 除去即使在受到外部作用之后也没有位于电极 4、5 之间的纳米棒 14。

在此情况下, 为了防止位于电极 4、5 之间的纳米棒 14 被除去, 例如事先将硅烷偶联剂施加到基质上的电极 4、5 之间的部分, 可在硅烷偶联剂上形成纳米棒 14。

图 13 是利用纳米棒 14 的一维性能, 在电极 4、5 之间平行布置的多根
10 纳米棒 14 的示意图。

在基质上形成纳米棒 14 之后, 可以以与上述相同的方式, 将有机半导体分子键合到纳米棒 14 上, 形成沟道层, 从而制备晶体管。

在此情况下, 沟道层可由单层组成, 但通常由 2 层或更多层, 优选约
10 层组成。一层的厚度与纳米棒的短径(10nm 或更低)没有太大的区别。当
15 微粒是由粒度为 10nm 的金组成的纳米棒和堆叠 10 层时, 沟道层的厚度为约 100nm。因此, 优选各源极 4 和漏极 5 的厚度为 100nm 或更高。

此处, 根据 Ser-Sing Chang 等的研究 (Ser-Sing Chang 等, Langmuir 15, 701 (1999)), 其报道了硫羟基可与被胶束包围的金纳米棒反应。他们使用疏丙基三甲氧基硅烷。硫羟基被键合到金上; 因此, 在此情况下, 甲氧基朝
20 外指向。可期望使用例如二硫醇共轭体系有机半导体分子作为有机半导体晶体管的制造中的有机半导体分子可桥联被胶束包围的金纳米棒之间的间隙。

实施方案 4

25 在以上实施方案中, 沟道层由包括有机半导体分子和微粒的材料组成。有机半导体分子在末端具有可化学键合到微粒上的基团。然后, 形成其中有机半导体分子和微粒交替地彼此键合的结构, 从而形成网状。另外, 使用具有网状的材料, 可形成 MIS(金属绝缘子半导体)型 PET(场效应晶体管)其中网状包括有机半导体分子和微粒作为沟道材料。

30 一般地, 在使用硅作为基体的通用晶体管中使用的栅极绝缘膜是二氧化硅(SiO_2)。作为其制备方法, 通常使用在高温下处理硅基质的热氧化方法。

从商业的角度考虑,在沟道层中使用半导体有机物质的“有机晶体管”(最近它受到人们的关注)中,利用有机物质性能,使用溶液的生产方法也是有前途的。在工艺中使用硅的常规晶体管要求真空、高温、光刻等,并进而需要非常长的时间、高能量和高成本。此外,目前小型化(shrinking)快速进行,开发结构小得多的晶体管要求比曾经需要的甚至更大的投资,据说它的增加速度极快地增加。

另一方面,许多有机物质可溶于溶剂,因此利用使用溶液的生产方法制造晶体管的技术受到关注。方法的具体实例包括将基质浸渍在溶液内的方法,通过滴液吸移管等将溶液施加到基质上,借助旋涂机等形成薄膜的方法,和使用印刷技术,如喷墨打印机形成薄膜的方法。通过使用这些工艺技术,可一次在大面积上形成薄膜,既不要求真空,也不要求高温,并且不需要复杂的大型装置,因此可降低成本,并且认为这些技术是制造晶体管的很有前途的方法。

因此,理想地可由有机物质形成所有的基质、电极、绝缘层和半导体沟道层,将是更有利的。然而,在许多目前的“有机晶体管”中,仅仅晶体管内的沟道层由有机物质形成(具体地,栅极绝缘膜由 SiO_2 组成,基质由硅等组成),常规的真空汽相沉积方法常用作形成层的方法,而没有利用有机物质的性能。

鉴于上述情况,在本实施方案中,在对微粒具有具有良好粘合力的主层(上述的分子焊接层)上形成微粒层,并作为主层;使用硅烷醇衍生物,具体地硅烷偶联剂。在此情况下,主层不仅可固定构成晶体管沟道层的微粒,而且也同时可用作栅极绝缘膜。

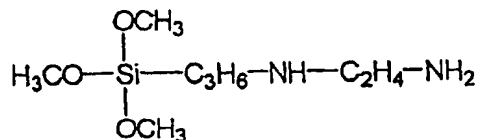
具体地,在以上的实施方案中,如图 14A 所示,在硅等的基质 1 上形成栅极绝缘膜 3 并进一步在栅极绝缘膜 3 上形成分子焊接层(主层)7,以改进栅极绝缘膜 3 对沟道层的粘接。

相反,在本实施方案中,如图 14B 所示,在硅等的基质 1 上,形成由硅烷偶联剂组成的分子焊接层(主层)7,在分子焊接层 7 上形成沟道层 6。分子焊接层 7 的两侧分别化学键合到基质 1 和沟道层 6 上。换句话说,构成分子焊接层 7 的硅烷偶联剂在沟道层 6 的一侧上具有可与微粒(例如金)反应的诸如氨基或巯羟基之类的官能团;另一方面,在基质 1 的一侧上,它具有构成基质 1 和栅电极(未示出)的材料用的合适官能团。

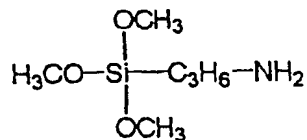
因此,形成栅极绝缘膜,例如氧化物膜不需要高成本和长时间的工艺。因此简化了整个晶体管的结构,从而减少制造工艺中的步骤数量。另外,可减少整个晶体管的厚度;而且可通过使用溶液的生产方法,形成由分子焊接层7组成的栅极绝缘膜,这可降低装置成本和生产所需的时间。

- 5 硅烷偶联剂的具体实例包括 N-2(氨基乙基)-γ-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-2(氨基乙基)-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷(AEAPTMS, 以下的结构式(1))、N-2(氨基乙基)-γ-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷(APTMS, 以下的结构式(2))、3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷(APMDES, 以下的结构式(3))、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、
- 10 3-巯丙基三甲氧基硅烷(MPTMS, 以下的结构式(4))、3-巯丙基甲基二甲氧基硅烷(MPMDMS, 以下的结构式(5))、巯甲基二甲基乙氧基硅烷(MMDMES, 以下的结构式(6))、巯甲基甲基二乙氧基硅烷(MMMDES, 以下的结构式(7))、3-氟丙基二甲基甲氧基硅烷(CPDMMS, 以下的结构式(8))、3-氟丙基三乙氧基硅烷(CPTES, 以下的结构式(9))、2-吡啶基乙基三甲氧基硅烷
- 15 (PETMS, 以下的结构式(10))和 2-(二苯腈基)乙基三乙氧基硅烷(DPPETES, 以下的结构式(11))。除了以上公知的硅烷偶联剂之外,可根据用途,通过改变分子内的烷基链长来合成新材料。

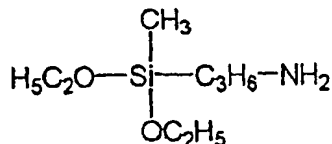
结构式(1): AEAPTMS



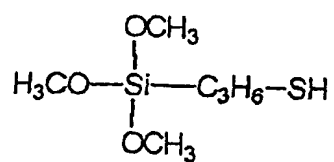
20 结构式(2): APTMS



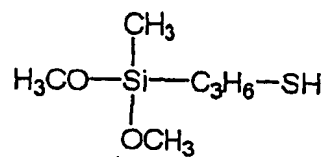
结构式(3): APMDES



结构式(4): MPTMS

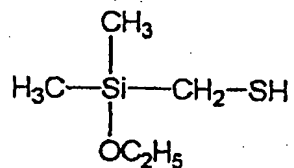


结构式(5): MPMDMS

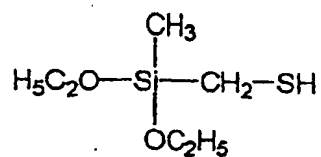


5

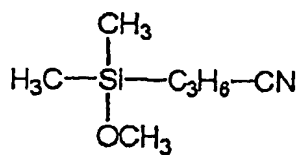
结构式(6): MMDMES



结构式(7): MMMDES

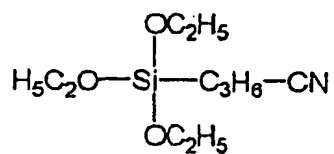


结构式(8): CPDMMS

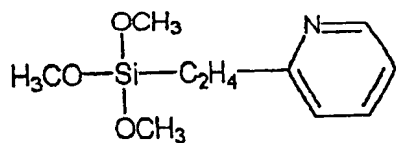


10

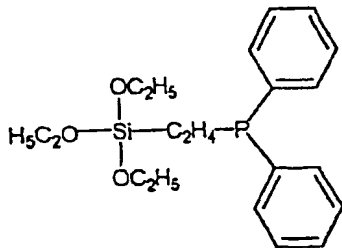
结构式(9): CPTES



结构式(10): PETMS



结构式(11): DPPETES



5 以上列举的一般硅烷偶联剂并非可在本发明的应用中使用的全部硅烷偶联剂。分子焊接层可以是能化学键合到具有栅电极的基质和微粒这二者上, 以及可使用在两端均具有硫羟基团的二硫醇物质。作为实例, 可提及癸烷二硫醇(HS-C₁₀H₂₀-SH)。

10 硅烷偶联剂的基本结构主要是可只要条件是定义主链的准一维结构, 但没有特别限制, 也可使用二维或三维分子, 条件是待单独键合到栅电极(或基质)和微粒上的组成部分肯定键合到它们上。在此情况下, 通过由微粒组成的网状结构而形成的晶体管性能不应当遭受劣化或损坏。

此外, 当使用主层作为栅极绝缘膜时, 硅烷偶联剂的导电性必需要差。因此, 可毫无问题地使用具有烷基链作为主链的硅烷偶联剂, 但具有共轭链的硅烷偶联剂被认为是导电的, 其难以在本发明的应用中使用。

15 此外, 可使用核酸(DNA)等替代硅烷偶联剂。

在本实施方案中, 结构“基质-由硅烷偶联剂组成的分子焊接层(主层)-沟道层”不是新的, 近年来已经对类似的主体进行了研究。根据 2000 年法国研究组的报道(J. Collect 等, Applied Physics Letters, vol. 76, pp.1339-1341 (2000)), 十四烷基-1-烯-三氯硅烷作为硅烷偶联剂的单层形成在基质上, 上
20 端的乙烯基被氧化成-COOH。可与-COOH 反应的另一有机单层膜(π 共轭体系)形成在单层膜上。硅烷偶联剂是非共轭体系(σ 是体系), 因此形成基质- σ 体系硅烷偶联剂单层膜- π 体系单层膜的体系。然而, 他们没有制备类似本实施方案的晶体管, 而是仅仅检测具有上述结构的薄膜的各向异性导电。

此外, 与上述文章相反的是, 在本发明中, 在晶体管内的部分沟道层

由桥联微粒之间间隙的共轭体系分子(有机半导体分子)组成,其中在所述晶体管管内载流子实际流动,以驱动晶体管的运行。在本实施方案的结构“基质-分子焊接层(主层)-沟道层”中,构成分子焊接层的硅烷偶联剂键合到沟道层内的(金)颗粒上,并非键合到桥联微粒之间间隙的半导体共轭体系分子(有机半导体分子)上。

以下将详细地描述如何增强硅烷偶联剂对微粒的键合。

图 15 是 SiO_2/Si 基质的透射电子显微照片(Si 基质在其表面上形成有天然氧化物膜 SiO_2), 其中金微粒被施加到所述基质上, 接着用甲苯洗涤该基质表面。在图 15 中, 白点表示金微粒, 背景表示 SiO_2/Si 基质。在此情况下, 微粒仅仅微弱地物理吸附在基质上, 显而易见的是, 在用甲苯洗涤之后, 除去了几乎所有微粒。

图 16 是 SiO_2/Si 基质的透射电子显微照片(Si 基质在其表面上形成有天然氧化物膜 SiO_2), 其中在所述基质上形成 AEAPTMS(N-2(氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷)为偶联剂的薄膜, 进一步将金微粒施加到该薄膜上, 接着用甲苯洗涤基质。在图 16 中, 白点表示金微粒, 背景表示 SiO_2/Si 基质。

从图 16 中清楚可知, 当 AEAPTMS(N-2(氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷)薄膜形成为主层, 然后向其上施加金微粒时, 即使用甲苯洗涤, 也没有除去微粒。换句话说, 通过 AEAPTMS, 微粒被固定在基质上。

从化学角度进行描述, 首先将 AEAPTMS 的烷氧基(Si-OR , 其中 OR= 甲氧基、乙氧基)水解成硅烷醇基, 然后与基质上的羟基发生缩合反应(其中事先清洗基质的表面, 羟基覆盖该表面), 进而化学键合到基质上。具有线性形式的 AEAPTMS 在与基质相对的侧的末端具有氨基, 并键合到金等微粒上。因此, 基质与微粒可通过 AEAPTMS 化学键合在一起, 并且简单地通过用甲苯洗涤不会使键合断裂。

在本实施方案中, 因为由这种硅烷偶联剂组成的层用作栅极绝缘层, 所以不要求由氧化硅等组成的常规栅极绝缘膜。因此, 整个晶体管可以更薄。此外, 满足了在有机晶体管的更多组件中使用有机物的要求。

认为所有组件由有机物组成的有机晶体管的制备仅要求非常低的成本和非常短的时间。例如, 根据荷兰的 Philips 实验室的报道, 他们已经成功地由有机物(聚合物)制备晶体管的所有组件, 例如不仅沟道层, 而且电极和栅极绝缘膜(参见 M. Matters 等的, Optical Materials, vol. 12, pp.189-197

(1997); G. H. Gelinck 等的, Applied Physics Letters, vol. 77, pp.1487-1489 (2000)). 作为所报道材料的实例, 在基质中使用聚酰亚胺和聚对苯二甲酸乙二酯(PET), 在电极中使用聚苯胺, 在栅极绝缘膜中使用光致蚀刻剂、聚乙烯基苯酚(PNP)等。

5 为了按序排列微粒(亦即, 以便最佳紧密堆积)以产生二维网状, 必需按序排列待化学键合到作为基材的微粒上的硅烷偶联剂的端基官能团本身。为了实现它, 需要形成硅烷偶联剂的单分子层。当以普通的方式施加硅烷偶联剂时, 形成多层, 因此优选通过在溶剂中漂洗来除去除化学键合到底层上的那些以外的分子。

10 此处, 存在的问题关于: 单分子层实际上是否可用作栅极绝缘膜, 其中单分子层是纳米级的非常薄的膜, 但根据 Vullaume 等的研究可消除该问题(参见 D.Vullaume 等的文章, Applied Physics Letters, vol.69, pp.1646-1648 (1996)). 他们已经报道了在硅烷偶联剂的单层膜中漏电流比相同厚度的氧化硅小 4-5 个数量级。此处处理的有机薄膜具有厚度为 1.9-2.6nm 的三种, 15 并且这些具有不同长度的烷基链。在分子内烷基链部分长度的变化被认为可改变晶体管的物理厚度和作为栅极绝缘层的性能。

根据上述内容, 认为当由硅烷偶联剂组成的层用作栅极绝缘膜时, 不仅构成沟道层的微粒被化学固定, 而且该层可显示出作为栅极绝缘膜的满意的性能。

20 [关于基质(栅电极(1))]

当由硅烷偶联剂组成的薄膜层用作栅极绝缘膜时, 绝缘膜必需与栅电极相邻, 因此栅电极还有利地充当基质。实际上使用的最典型实例是掺杂的硅基质。(注意在没有要求时间与成本的独立工艺情况下, 硅基质通常在其表面上具有非常薄的天然氧化物膜)。它被掺杂, 因此处于低电阻状态,

25 从而可用作(栅极)电极。

将基质浸渍在被加热到高温(例如 60-110℃)的 piranha 溶液(硫酸和过氧化氢水溶液(30%)的 3:1 体积比的混合物)中(通常浸渍约 20 分钟或更长), 除去表面上沉积的有机杂质, 同时在基质表面上形成羟基。不仅这种用 piranha 溶液处理而且使用氧等离子体灰化器(asher)装置处理也显示出类似 30 的效果。例如, 关于该基质, 在末端具有普通烷氧基的硅烷偶联剂是合适的。

[关于基质(栅电极(2))]

作为栅电极基质,可使用金板(具有任何厚度)。在此情况下,硫羟基强有力地键合到金上,因此,优选使用二硫醇等作为充当栅极绝缘膜的硅烷偶联剂。

5 [关于金微粒]

在本实施方案中,微粒优选具有上述 10nm 或更低的粒度。已知可相对容易地化学合成纳米级尺寸的微粒。这种纳米颗粒有可能经历聚集,因此在热力学上不稳定。由于该原因,必需通过在端基上具有硫羟基或氨基的线性有机分子来保护单个的纳米颗粒。与硅烷偶联剂不同,线性有机分子在另一端具有例如甲基。当与金等微粒方向相反的另一端也是硫羟基时,认为颗粒容易经历聚集。

实施方案 5

以下将描述制造场效应晶体管的另一制造方法的实例,该场效应晶体管是一种半导体装置,该装置包括由导体或半导体组成的微粒和化学键合到该微粒上的有机半导体分子形成的导电路径,其中导电路径的导电率由电场控制。

1. 基质表面的改性

改性基质表面,以使硅烷偶联剂容易地被键合到表面上。例如,通过将基质浸渍在含硫酸和过氧化氢水溶液的 piranha 溶液中,或用氧等离子体或臭氧辐照基质表面的方法,在基质表面上形成羟基是有效的。

当用塑料基质,而不是在其上具有绝缘膜的硅基质用作基质时,优选通过氧等离子体或臭氧辐照来改性基质表面,这是因为基质表面容易被 piranha 溶液中的酸溶解。

25 2. 硅烷偶联剂键合到基质表面上

将硅烷偶联剂沉积到上述形成的羟基的基质表面上,形成由硅烷偶联剂组成的薄膜。

硅烷偶联剂是由硅(Si)和有机物组成的物质,其通常具有两类不同活性的官能团,其中一种官能团具有可水解性,如烷氧基(-OR(R 是烷基链))以及容易与无机物反应,而另一种官能团容易与有机物如硫羟基(-SH)或氨基(-NH₂)反应并起到将无机物键合到有机物上的作用。待化学键合到微粒上的。

硅烷偶联剂的活性基团(-SiOR)由于湿气水解成硅烷醇(-SiOH), 并部分经历脱水缩合反应变为低聚物。在此情况下, 湿气可以是空气中的湿气, 或可以将硅烷偶联剂特意溶解在水中。在基质表面上的硅烷醇基和羟基容易通过氢键彼此吸附, 从而能使硅烷偶联剂沉积在基质上。

- 5 具体地, 将基质浸渍在通过用合适的溶剂稀释硅烷偶联剂而制备的溶液中, 从而可将硅烷偶联剂沉积在基质表面上。另外, 作为浸渍以外的方法, 存在使用蒸气的方法。例如, 将硅烷偶联剂的稀释的溶液或硅烷偶联剂的储液(stock solution)放置在密闭容器内, 然后将基质放置在该容器中, 使用硅烷偶联剂的稀释的溶液或硅烷偶联剂的储液的蒸气, 可将硅烷偶联剂沉积在基质表面上。

- 10 接下来, 进行用于增强基质表面与由硅烷偶联剂组成的薄膜表面之间键合的脱水缩合反应, 以及用于增强薄膜内的分子之间键合的脱水缩合反应。在脱水缩合反应中, 可通过将基质加热到高温来促进脱水缩合反应(参见 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., "Silane Coupling Agent, 2(2002)"). 可在以下
- 15 所述的除去沉积在基质表面上的过量硅烷偶联剂的步骤之后进行这一脱水缩合反应, 并且可任意确定其顺序。

例如, 可借助加热板等, 通过加热基质背面到 100℃ 或更高的温度来进行脱水缩合反应。

- 在完成脱水缩合反应之后, 使用外力, 使在基质上由硅烷偶联剂组成的
- 20 的薄膜厚度变得均匀。薄膜厚度越均匀, 在随后步骤中制备的沟道层的厚度也越均匀, 并且认为经过沟道层的电子散射受到抑制, 因此可增加流过半导体装置的电流值, 进而改进性能。

- 接下来, 除去在基质表面上沉积的过量硅烷偶联剂。此处, 沉积的过量硅烷偶联剂是指通过范德华力, 而不是通过共价键或氢键键合到基质上,
- 25 或者放置在基质表面上的硅烷偶联剂。作为除去方法, 例如将基质浸渍在己烷中, 并进行超声清洗, 以除去微弱地键合到基质上的分子, 亦即没有经历脱水缩合反应的硅烷偶联剂等。超声清洗使得微弱键合的分子溶解在己烷中, 因而可除去它们。

3. 微粒与硅烷偶联剂之间的键合

- 30 接下来, 将由导体或半导体组成的微粒化学键合到由硅烷偶联剂组成的薄膜上。除去没有化学键合到由硅烷偶联剂组成的薄膜上的微粒。微粒

的状态通常使得它们分散在合适的溶剂(胶体)内,然后干燥溶剂,然后通过用独立地制备的溶剂漂洗,从而除去没有化学键合到硅烷偶联剂上的微粒。

4. 有机分子与微粒之间的键合

- 随后,将键合到由硅烷偶联剂组成的薄膜上的微粒键合到具有导电性的有机半导体分子上,形成一种使得有机半导体分子桥联微粒之间间隙的状态。键合有机半导体分子,然后除去没有化学键合到微粒上的有机半导体分子。当有机半导体分子溶解在液体并键合时,可通过干燥所使用的溶剂,来除去过量的有机半导体分子。

- 因此,可制备场效应晶体管,该晶体管是一种半导体装置,该装置包括由导体或半导体组成的微粒和化学键合到该微粒上的有机半导体分子形成的导电路径,其中导电路径的导电率通过电场控制。

接下来参考具体的实施例,更详细地描述本发明的实施方案。

实施例 1

- 首先,如图 3A-3C 所示,通过热氧化方法,在其上形成有栅电极的掺杂硅基质上,制备二氧化硅作为栅极绝缘膜,然后在栅极绝缘膜上放置钛,在其上由金制备相应于源极和漏极的电极。如此制备的基质具有电极和在其上形成的栅极绝缘膜,在此后将它称为“基体(base body)”。

- 以下参考图 17A-17C 和图 18,它们是用来说明在图 3A-3C 所示的基质上形成电极和栅极氧化物膜的步骤之后,在源极和漏极之间表面状态的部分放大的横截面视图。

- 接下来,如图 17A 所示,在基体 15 的表面上形成羟基,基体 15 包括电极和在以上所述的基质上形成的栅极氧化物膜,以便在随后的步骤中,硅烷偶联剂可容易地化学键合到表面上。具体地,制备 piranha 溶液其是硫酸与浓度为 30% 的过氧化氢水溶液以 3:1 体积比的混合物,加热该 piranha 溶液到数十℃(例如约 60℃),将基体 15 浸渍在溶液中数十分钟(例如约 10 分钟)。从溶液中取出基体 15,然后用流动的高纯水洗涤数十分钟(例如约 20 分钟)以洗去残留在基体 15 表面上的 piranha 溶液。

- 可用氧等离子体辐照基体 15 的表面,在基体 15 的表面上形成羟基,而不是使用 piranha 溶液。例如,在 200W 的功率下,在 133MPa 的压力下进行等离子辐照 3 分钟。

接下来,进行一次或数次(例如2次)将基体15浸渍到乙醇(纯度:99.5%或更高,用于高效液相色谱的;下同)内的操作。然后,进行一次或数次(例如2次)将基体15浸渍到乙醇与己烷的1:1的混合物中(其中己烷,纯度:96.0%或更高,用于高效液相色谱的;下同)。然后,进行一次或数次(例如2次)将基体15浸渍到己烷内的操作。这些步骤用于促进在下述步骤中在基体15的表面上形成由硅烷偶联剂组成的层。当用氧等离子体或臭氧辐照基体15的表面,以在基体15的表面上形成羟基时,不要求单独浸渍基体15到乙醇、乙醇与己烷的1:1的混合物和己烷中的上述操作。

接下来,将基体15浸渍到N-2(氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷(($(\text{CH}_3\text{O})\text{SiC}_3\text{H}_6\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$,由Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造并销售;此后简称为“AEAPTMS”)作为硅烷偶联剂在己烷内0.01-10%体积的稀溶液中(例如0.5%体积)经数分钟到数十分钟(例如约10分钟)。因此,如图17B所示,硅烷偶联剂可被键合到基体15的表面上。(在图17B中,烷基链简单地用折线表示,下同)。可使基体15静置在AEAPTMS的稀己烷溶液或储液的饱和蒸气中经数十分钟到数小时(例如30分钟),代替该操作。

接下来,从AEAPTMS的稀己烷溶液(或AEAPTMS的稀己烷溶液或储液的饱和蒸气)中取出基体15,将基体15浸渍在己烷或高纯水中并进行数分钟到数十分钟的超声清洗,然后加热基体15到100-120℃的温度。进行超声处理,例如在110-120W的功率下,在38kHz的振荡频率下进行10分钟的超声处理。

通过超声处理清洗,可除去在基体15表面上沉积的过量AEAPTMS,亦即没有化学键合到基体15表面的羟基上的AEAPTMS。此外,通过将整体加热到100℃或更高的温度,进行干燥处理,可促进在AEAPTMS薄膜内以及在AEAPTMS与基体15表面上的羟基之间的脱水缩合反应,以增强化学键合。更具体地,脱水缩合反应使氢键变为共价键,因而键合力变得更强。

接下来,进行一次或数次(例如2次)将基体15浸渍到己烷溶液内的操作。然后,进行一次或数次(例如2次)将基体15浸渍到己烷与甲苯的1:1的混合物中(其中甲苯纯度:99.7%或更高,用于高效液相色谱;下同)的操作。然后,进行一次或数次(例如2次)将基体15浸渍到甲苯内的操作。这些步骤用于促进在下述步骤中金微粒键合到硅烷偶联剂上。

接下来,制备 100-1000ppm(例如 1000ppm)直径为数纳米的金微粒在甲苯内的溶液,将基体 15 浸渍在金微粒的甲苯溶液中数小时(例如约 1 小时)。因此,如图 17C 所示,在金微粒 8 与 AEAPTMS 薄膜之间发生化学键合。

5 接下来,从金微粒的甲苯溶液中取出基体 15,进行一次或数次(例如 2 次)粗略地用甲苯洗涤掉没有被化学键合到 AEAPTMS 薄膜上的金微粒 8 的操作。

接下来,将基体 15 浸渍在约 1mM 的作为有机半导体分子的 4,4'-联苯二硫酚($\text{HSC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{SH}$)的甲苯溶液中经数小时到 1 天(例如约 1 天)。因此,如图 18 所示,金微粒 8 被化学键合到 4,4'-联苯二硫酚上。

10 接下来,从 4,4'-联苯二硫酚的甲苯溶液中取出基体 15,进行一次或数次(例如 2 次)粗略地用甲苯洗涤掉没有被化学键合到金微粒 8 上的 4,4'-联苯二硫酚的操作。然后干燥基体 15。

因此,可制备图 1A-1C 所示的场效应晶体管,其中在该晶体管形成由金微粒 8 和有机半导体分子 4,4'-联苯二硫酚组成的导电路径的沟道区域,在沟道区域的两侧上提供源极和漏极,在电极之间提供栅电极。

15 关于这种 MOS 场效应晶体管,可在改变施加到栅电极上的电压的同时,相对施加到源极和漏极之间的电压,测量在源极和漏极之间流过的电流。结果如图 19 所示,可证明半导体操作。在图 19 的电压-电流特征曲线中,在右手端所示的数字表示所测量的施加到单个栅电极上的电压值。

20

实施例 2

根据基本上与实施例 1 中相同的工序制备 MOS 场效应晶体管,所不同的是:使用 3-巯丙基三甲氧基硅烷($(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{SH}$,由 Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造并销售)(图 20)作为硅烷偶联剂,而不是 AEAPTMS。根据所制备的晶体管,以与以上所述相同的方式测量电流-电压特征曲线。结果可证明半导体操作。

以上参考实施方案和实施例描述了本发明,但本发明并不限制至此,可变化或改性,条件是可获得本发明要求的效果。

例如,作为微粒的实例,描述了由金作为导体组成的微粒,但可使用由银或铂或硫化镉、硒化镉或硅作为半导体的微粒。粒度优选 10nm 或更低。

另一方面,作为微粒的形状,描述了球形、矩形和纳米棒,但本发明

的形状并不限制至此，实例包括三角形、立方体、长方体、锥形和纳米管。

在本发明中，通过有机半导体分子键合微粒，形成导电路径，因此可在网状中形成导电路径，在该网状中，微粒内的导电路径和沿有机半导体分子中的分子骨架的导电路径连接在一起。

- 5 因此，获得这样的结构，使得在该导电路径内，仅在沿有机半导体分子主链的分子轴向发生电荷迁移。导电路径不包括分子间的电子迁移，因此迁移率不受分子间电子迁移的限制，而分子间电子迁移是常规有机半导体的迁移率低的原因。

- 10 因此，可充分利用在有机半导体分子内轴向的电荷迁移。例如，当具有沿主链形成共轭体系的分子用作有机半导体分子时，可利用由于离域 π 电子导致的高迁移率。

此外，可在常压下，通过在 200℃或更低温度下的低温工艺，逐层形成构成导电路径的沟道区。因此，可容易地形成具有所需厚度的沟道层，并且可低成本地在挠性基质，如塑料基质上制造半导体装置。

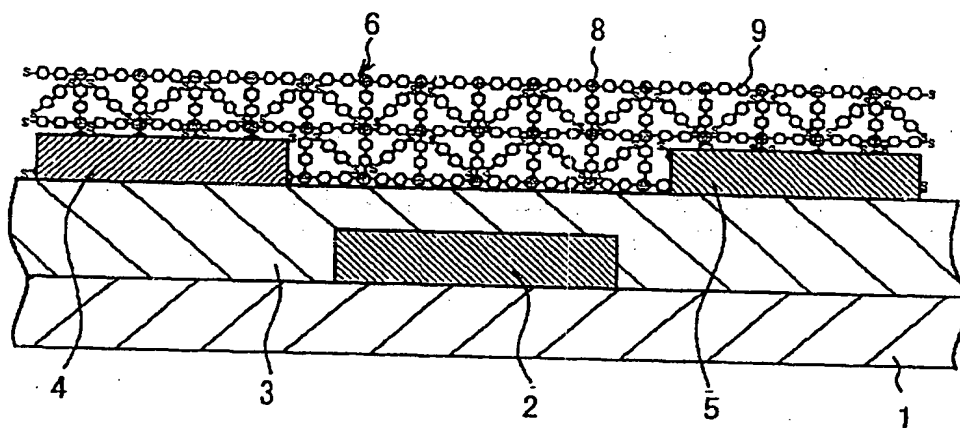


图 1A

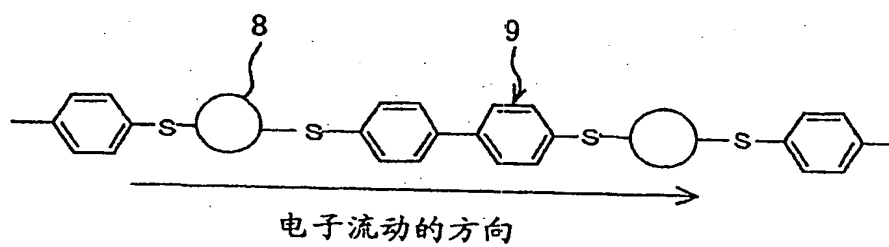


图 1B

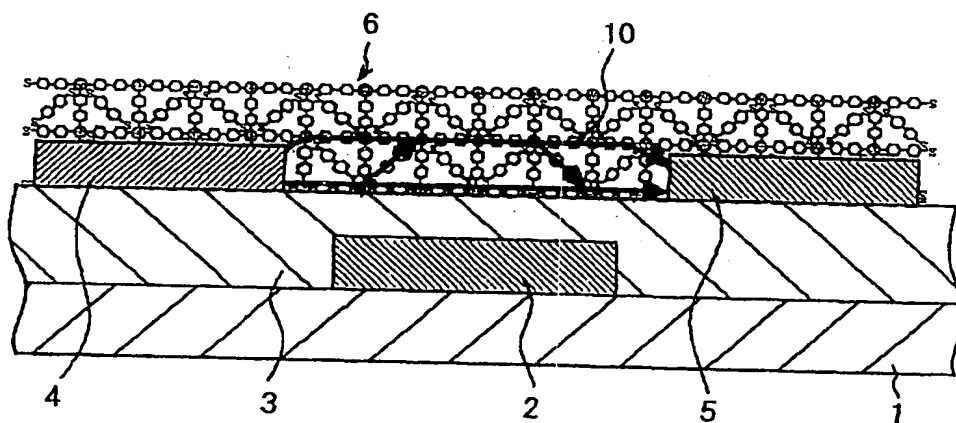


图 1C

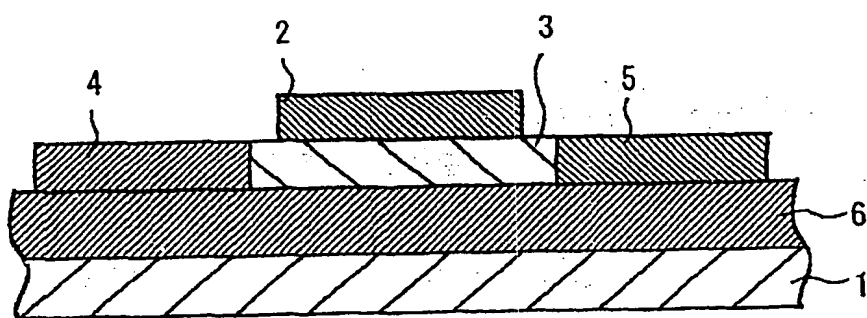


图 2A

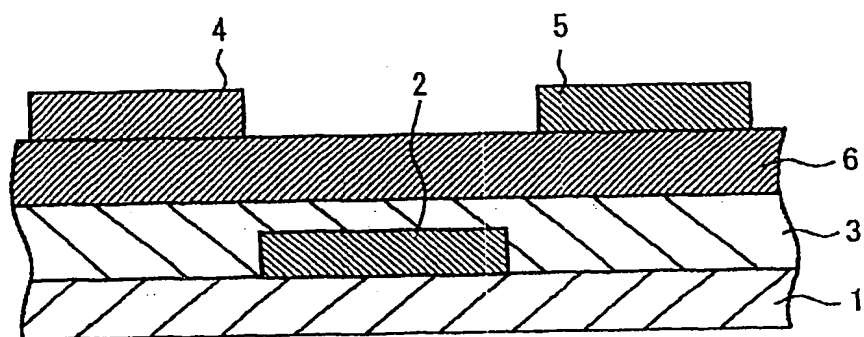


图 2B

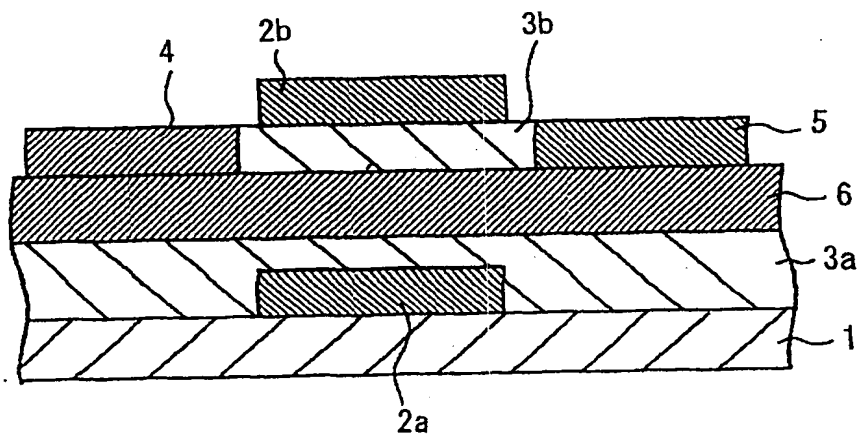


图 2C

步骤1

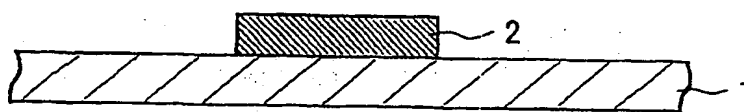


图 3A

步骤2

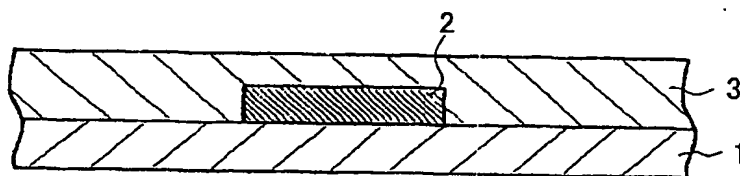


图 3B

步骤3

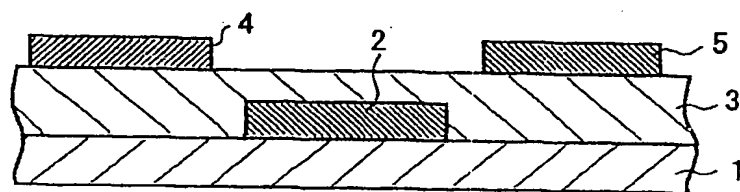


图 3C

步骤4

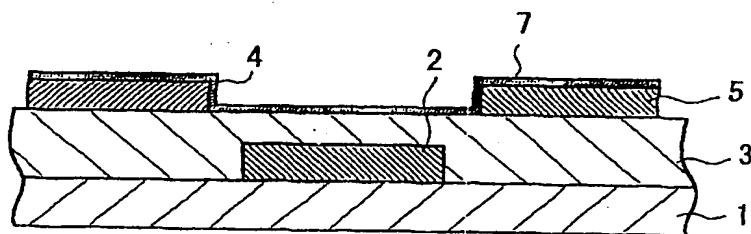


图 3D

步骤5

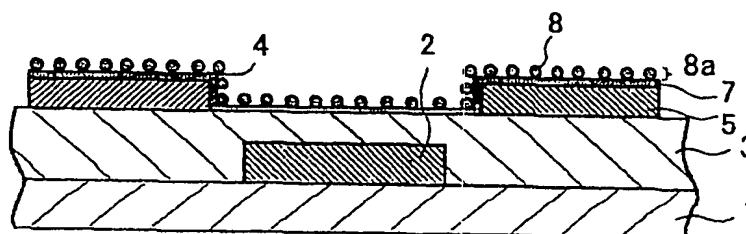


图 3E

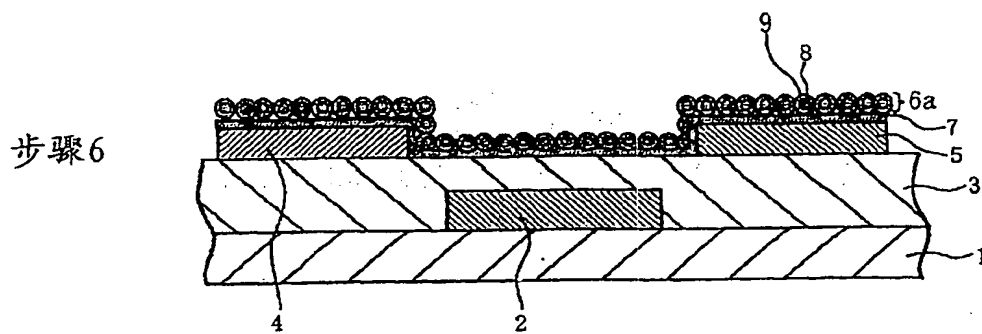


图 4A

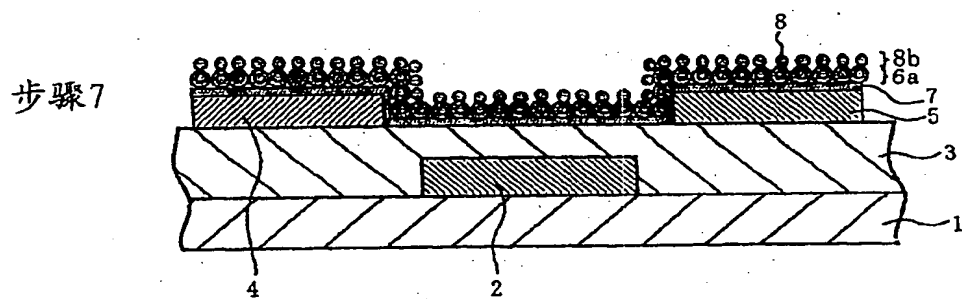


图 4B

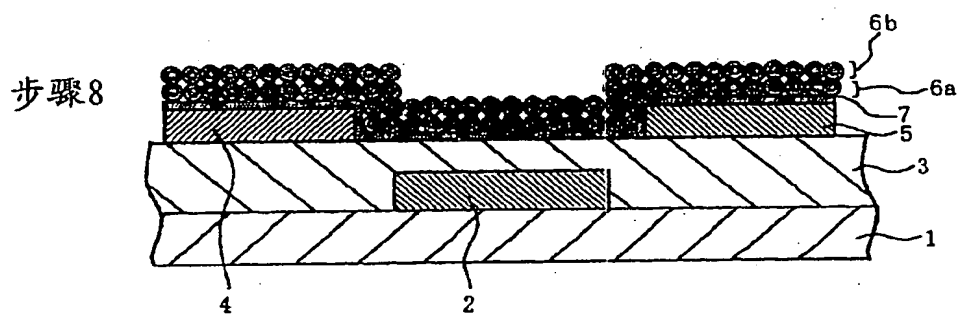


图 4C

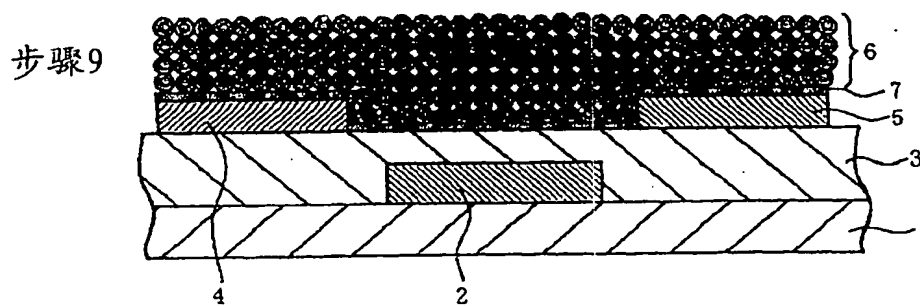


图 4D

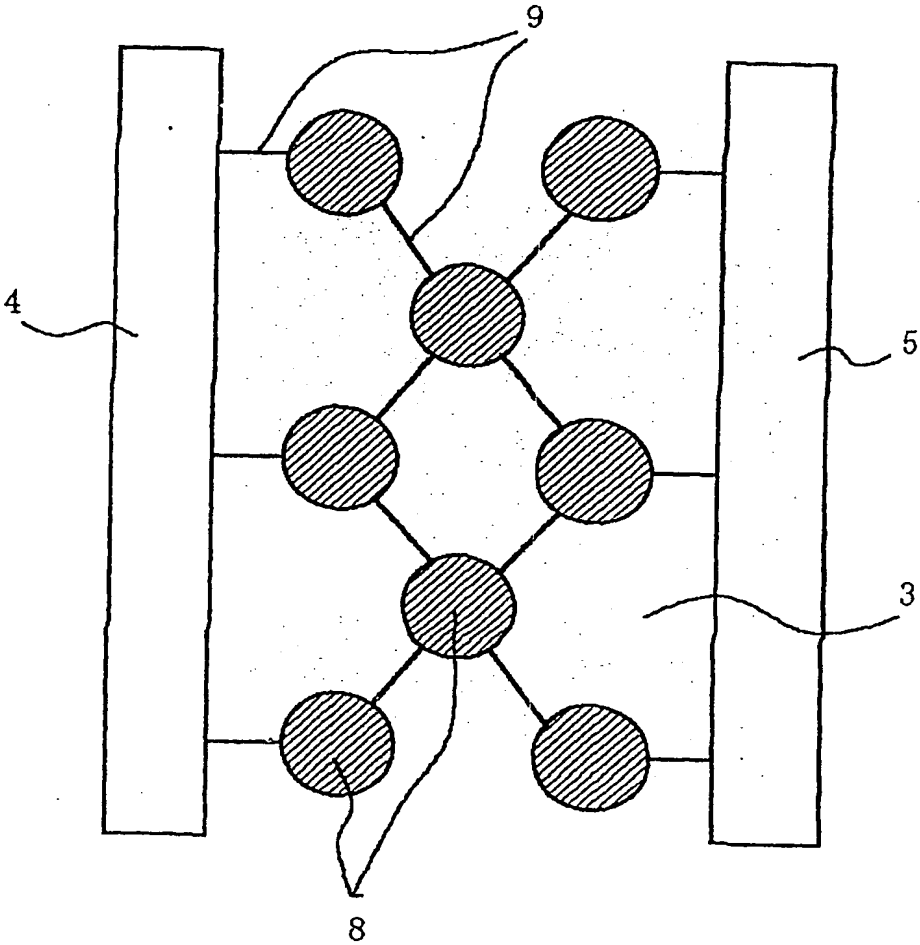


图 5

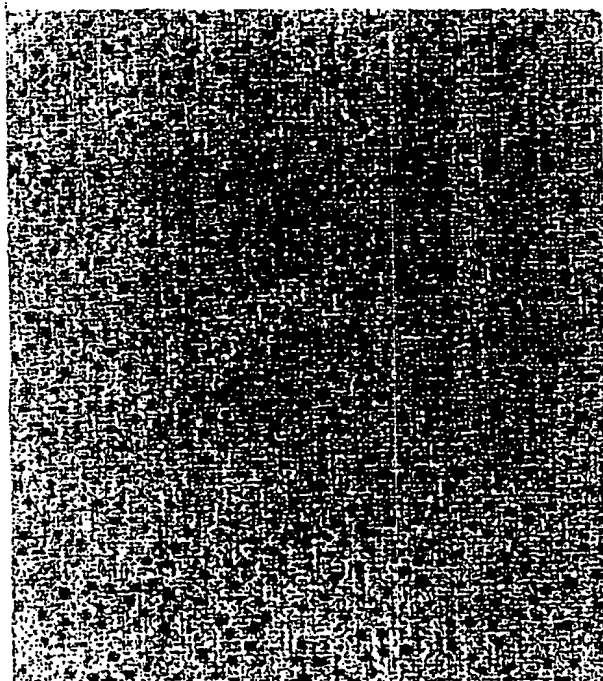


图 6



图 7

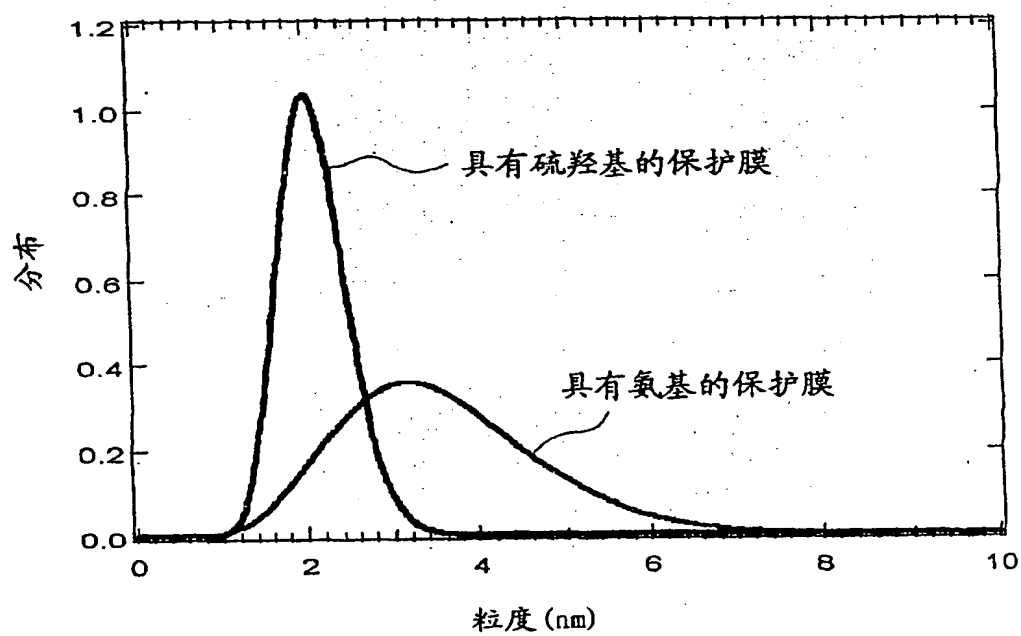


图 8

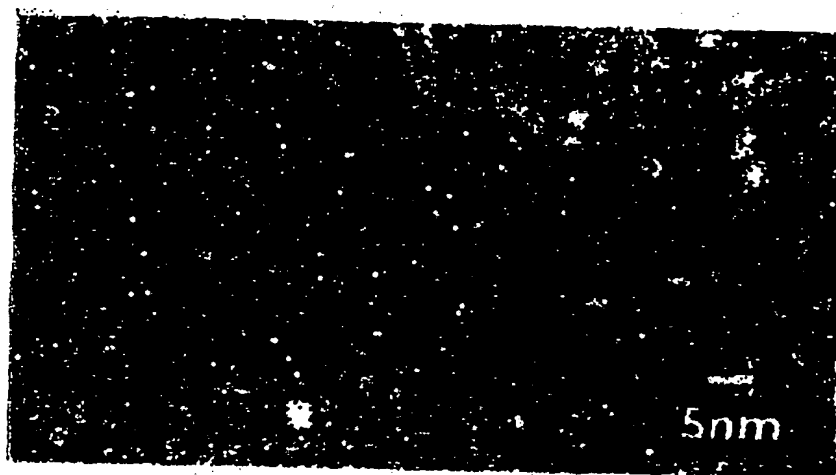


图 9

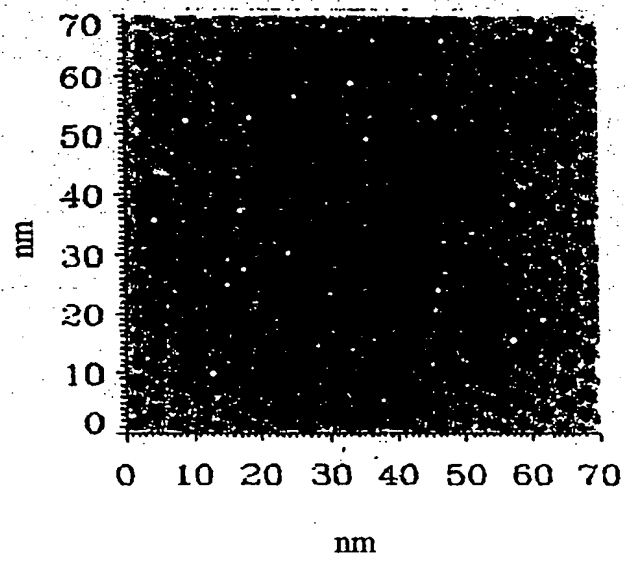


图 10



图 11

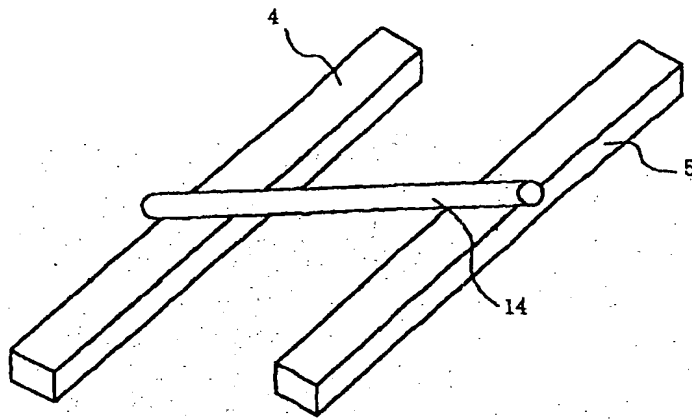


图 12A

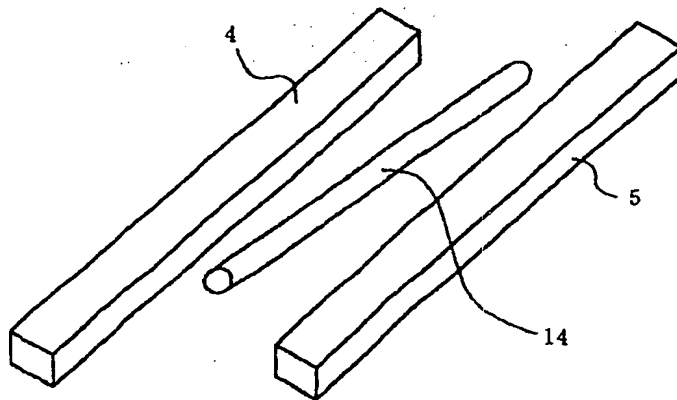


图 12B

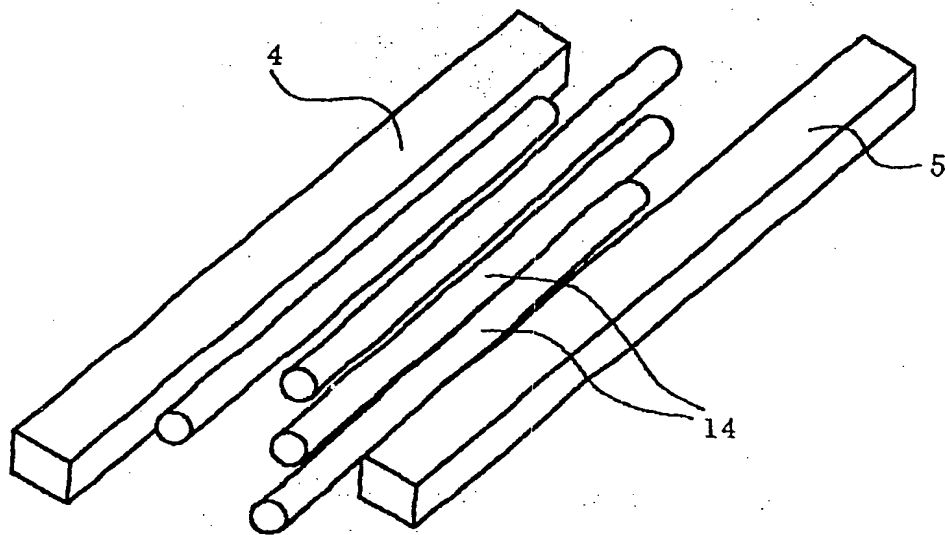


图 13

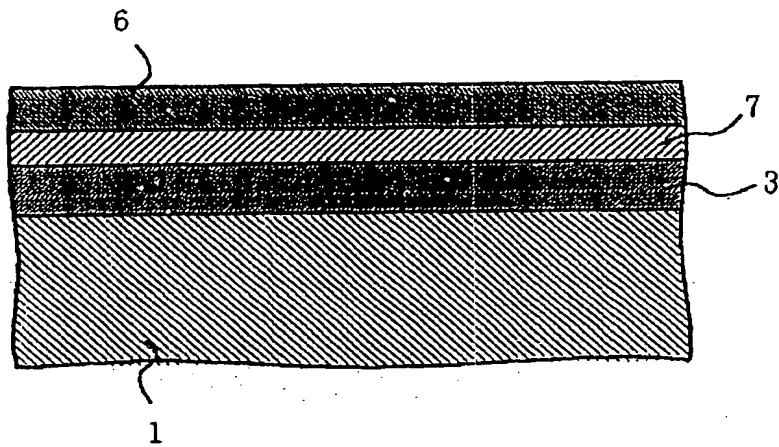


图 14A

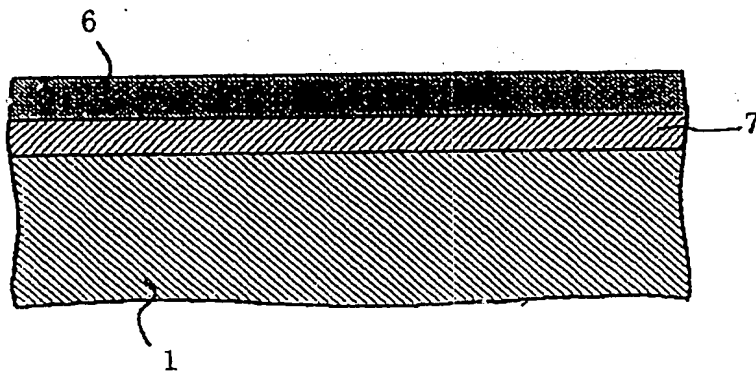


图 14B

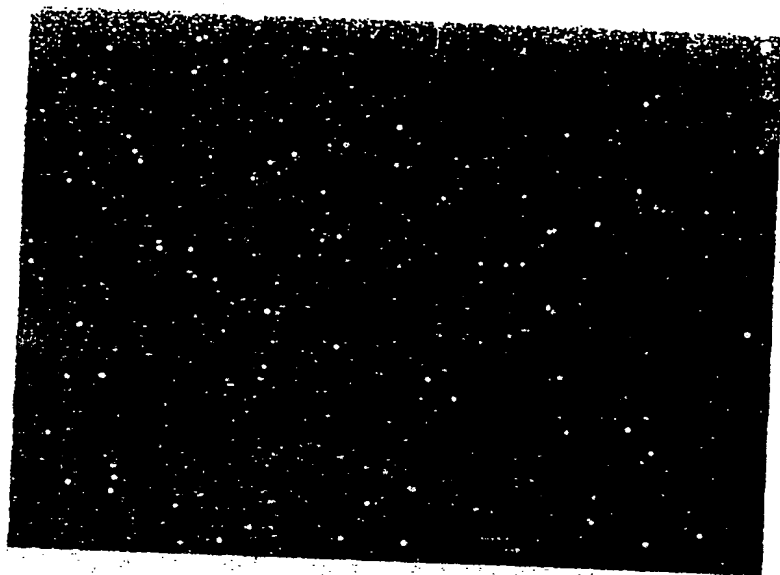


图 15

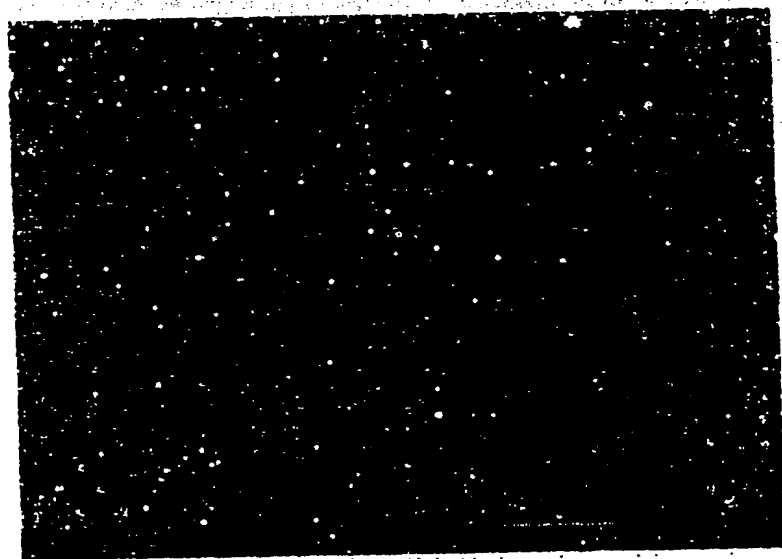


图 16

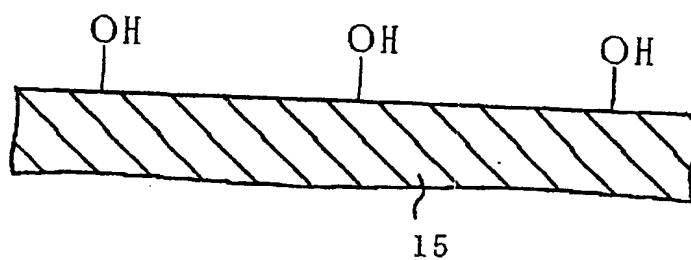


图 17A

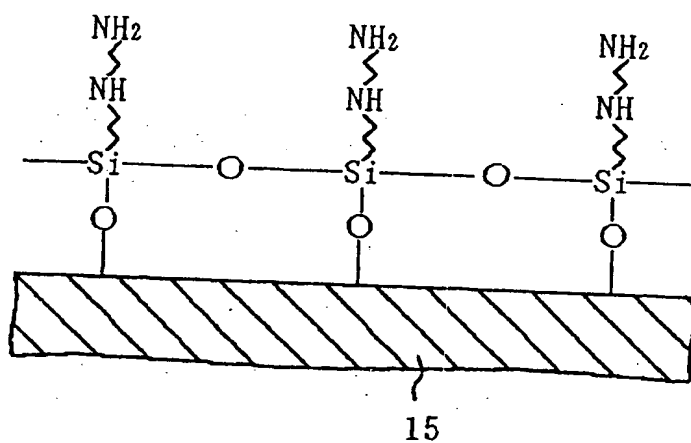


图 17B

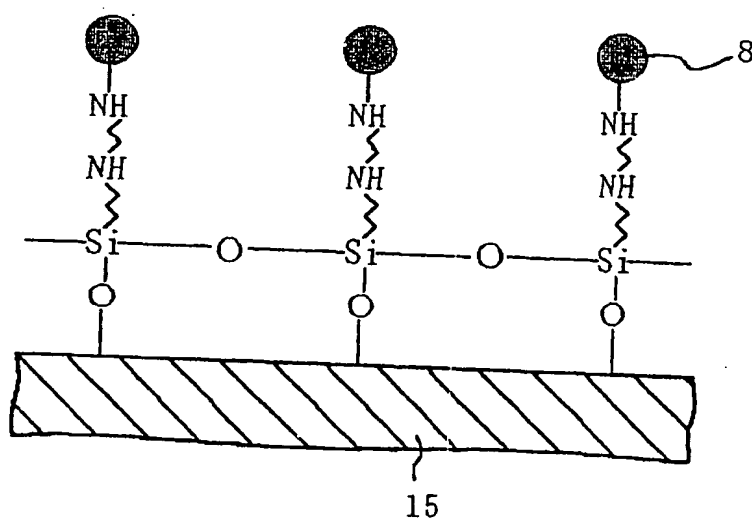


图 17C

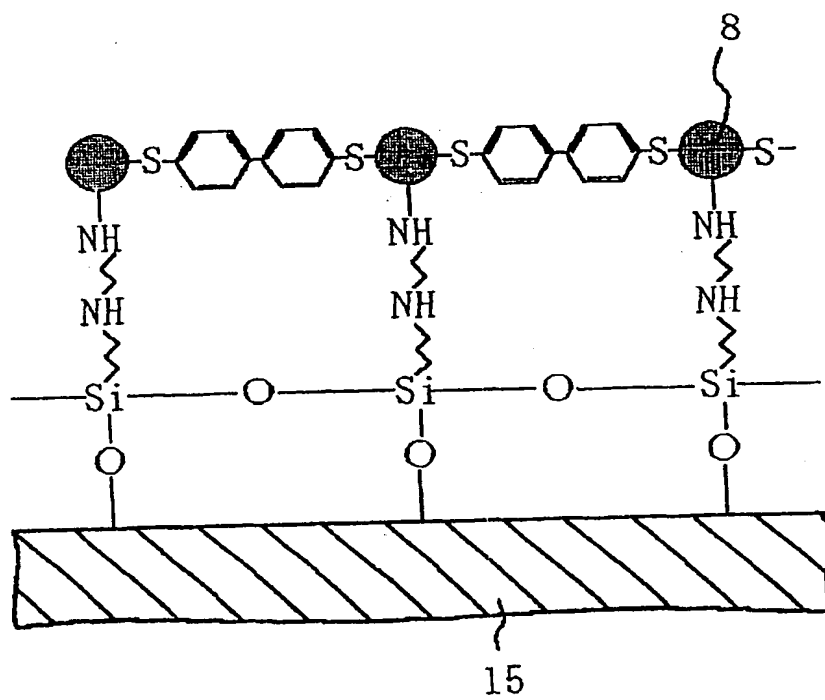


图 18

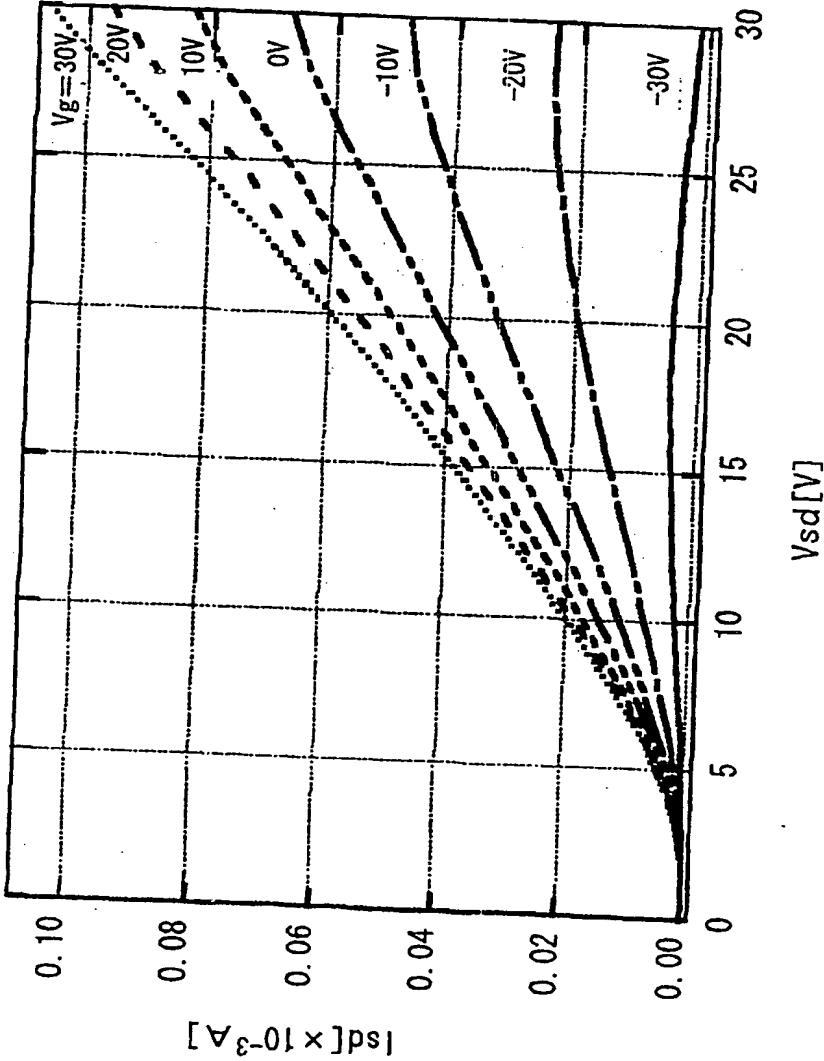


图 19

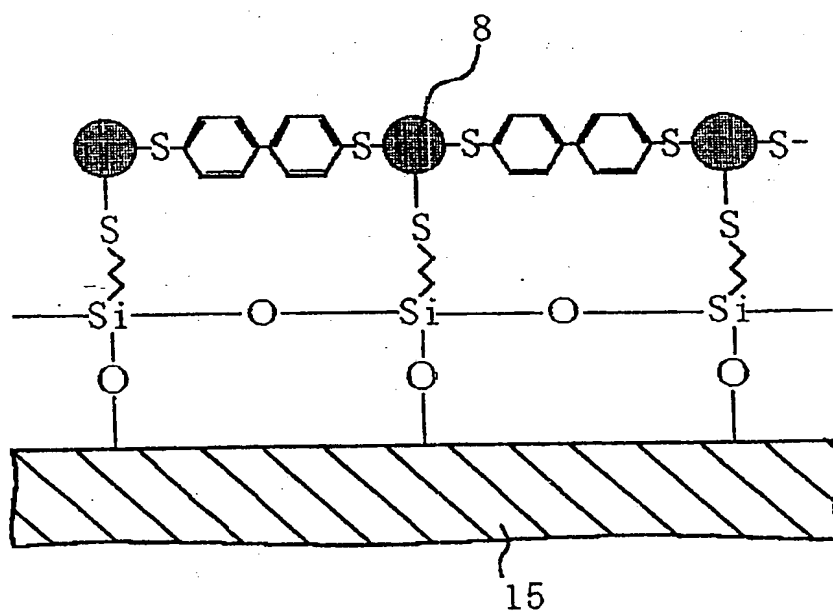


图 20